ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 DÉCEMBRE 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la nouvelle année, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 4 janvier 1961 au lieu du lundi 2.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie reçoit les lettres de candidature :

— de M. **Georges Bouligand**, à la place vacante parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Maurice de Broglie*;

— de M. **Henri Bénard**, à la place vacante dans la Section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Charles Laubry;*

— de MM. **Paul Bastien** et **Pierre Ailleret**, à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Pierre Chevenard.*

L'Académie est invitée à former la délégation française à la 33e session de l'**Institut international de Statistique** qui aura lieu à Paris, du 29 août au 7 septembre 1961.

L'Académie est informée des Journées des **Deutschen Mathematiker-Vereinigung**, qui auront lieu à Halle, Saale, du 17 au 24 septembre 1961.

Mmes Vves **Jean Arènes**, **Raymond Delaby** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs Maris.

Mlles **Marie Bloch**, **Marthe Broussin**, Mmes **André Chervin**, **Françoise Duclaux**, **Jacques Duclaux**, Mlle **Hélène Pierre Duhem**, Mmes **Marc Herlant**, **Étienne Legait**, Mlles **Marguerite Perey**, **Hélène Roquelle**, Mmes **Charles Villeneuve**, **Étienne Wolff**, MM. **Pierre Ailleret**, **François Baclesse**, **Daniel Barbier**, **Georges Barguillet**, **Guy Baron**, **Marcel Barrère**, **Pierre Billaud**, **Pierre Binet**, **Jacques Blamont**, **Henri Bour**, **Nguyen Buu-Hoï**, **Henri Cabannes**, **Paul Cadiot**, **Pierre Chabrier de Lassaunière**, **Jean Cheymol**, **Georges Cohen**, **Gilbert Cours**, **Paul Croce**, **Robert Croisot**, **Bernard Decaux**, **Charles Delattre**, **André Djourno**, **Paul Dubreil**, **Gabriel Duchesne**,

Fernand Dumas, Clément Duval, Félix Eugène, Boris Ephrussi, Alexandre Favre, Jean Flahaut, Louis Gallien, Sébastien Gerber, Paul Germain, Sabbas Ghelelovitch, Jean Gorjus, Roger Guillemin, Émile Guyénot, Bernard Halpern, Armand Hampé, Roger Huron, Marc Julia, Marcel Lanteaume, Yves Laporte, Edgar Lederer, Eugène Leloup, André Lemaire, Léonce Lesieur, Auguste Loubatières, Paul Malliavin, Szolem Mandelbrojt, Émile Manguin, Robert Mayer, Édouard Monod-Herzen, Paul Muller, Adalbert Oudart, André Quevauviller, Philippe Ravoux, Fabien Sananès, Adrien Saulnier, André Sicard, Joseph Taillet, Jean Ternisien, Philippe Vigier adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

M[lle] **Suzanne Delorme**, M[me] **Gérard Piketty**, MM. **Louis Chauvois**, le Général commandant l'**École polytechnique**, le Président de l'**Institut national Agronomique**, **Michel Leikine**, **Christian Marchal**, **René Taton** adressent des remerciements pour les subventions ou allocations qui leur ont été accordées pour leurs recherches, leurs Bibliothèques ou leurs Publications.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie.

— par M. **André Danjon**, un fascicule du *Comité National Ferrié* consacré à la *Commémoration des cinquantenaires des premières émissions de signaux radiotélégraphiques pour la transmission de l'heure et la mesure des longitudes et de la création du grand poste radiotélégraphique souterrain de la Tour Eiffel*, dont il présidait les Cérémonies;

— par M. **Jean-Jacques Trillat**, une notice en *Hommage à la mémoire de Maurice de Broglie*, 1875-1960;

— par M. **Georges Chaudron**, le volume XC des Colloques internationaux du Centre international de la Recherche scientifique : *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, colloque qu'il a présidé. Ce livre publié par le Centre National de la Recherche Scientifique résume les travaux du Colloque international qui s'est tenu à Paris du 12 au 14 octobre 1959. La valeur des discussions et des rapports présentés au cours de ces réunions montre que ce domaine de recherche entièrement nouveau présente un très grand intérêt scientifique et qu'il se développe rapidement.

— par M. **Henri Humbert**, la *Flore de Madagascar et des Comores* (*plantes vasculaires*), 189[e] famille : *Composées*, tome I, dont il est l'auteur.

— par M. **Louis Fage**, un mémoire dont il est l'auteur : *Oxycephalidæ, Amphipodes pélagiques*, n° 52, 1960, de *Dana-Report*, publié par la Fondation Carlsberg.

— par M. **Serge Bernstein**, le tome III du *Recueil de ses travaux*, en langue russe.

M[me] **Balthasar van der Pol** adresse en hommage les volumes 1 et 2 des *Selected scientific papers* de son Mari, qui fut Correspondant de l'Académie.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Robert Courrier** : l'*Annuaire du Collège de France*, 60e année;

— par M. **Louis Fage** : le *Bulletin d'archéologie marocaine*, tome III, 1958-1959.

Le **Comité de Terminologie technique de l'Académie des sciences de Moscou** adresse une série de recueils de ce Comité, destinés au Comité consultatif du langage scientifique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance ;

1° *Précis de microscopie. Technique, Expérimentation, Diagnostic*, par Maurice Langeron. Septième édition.

2° Jean Pelseneer. *L'abandon de la science par le savant de génie.*

3° *Sophus Lie gesammelte Abhandlungen*, herausgegeben von Friedrich. Engel und Poul Heegaard. Siebenter Band : *Fünfunddreissig Abhandlungen aus dem Nachlass*, herausgegeben von Friedrich Engel.

4° *A study on air pollution. Diffusin and sampling*, par Louis Adolf Clarenburg (Thèse, Utrecht).

5° *The University of Glasgow through five centuries.*

6° Geological survey of Japan. *Geology and mineral resources of Japan.* Second edition. — *The geological survey of Japan, its history, organization and work*, by Katsu Kaneko.

7° *Risö. The research establishment of the Danish atomic energy commission.*

8° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de construction et d'architecture. *Podiemno-transportnye raboty v sbornom jilichtchnom stroitel'stve* (*Travaux d'élévation et transport dans la construction d'habitations collectives*).

9° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe*, Fascicules 1*a*, 1*b*-1*c*-1*d*, 2*a*-2*b*, 2*d*, 3*a* II, 3*a* VI, 3*b*, 4*a* I; Volume III. *Asie*, Fascicules 2*a*, 2*b*, 3*a*-3*b*, 4, 5, 6*a*, 6*b*-6*c*-6*d*, 7, 9*c*, 10*a*; Volume IV *Afrique*, Fascicules 1*a*, 2, 3, 5, 6, 7*a*, 7*b*, 8, 9, 11; Volume V : *Amérique latine*, Fascicules 2*b*, 2*c*, 3, 5*a*, 5*b*; Volume VI : *Océanie*, Fascicule 5*d*.

10° Acta Universitatis Palackianæ Olomucensis. Facultas rerum scientiarum. 1. Geographia-geologica, I; 2. Biologica, I; 3.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *L'observation de la matière vivante au moyen d'un microscope électronique fonctionnant sous très haute tension.* Note de MM. **Gaston Dupouy**, **Frantz Perrier** et **Louis Durrieu**.

En utilisant un microscope électronique fonctionnant sous une tension très élevée (650 kV à 1 MeV), il est possible d'observer et de photographier la matière vivante, par exemple des bactéries. Celles-ci se trouvent placées dans une cellule porte-objet étanche, fermée par deux fenêtres transparentes aux électrons et suffisamment résistantes pour supporter l'effet de la pression quand on introduit la cellule dans le vide.

Le microscope électronique est actuellement parvenu à un tel degré de perfectionnement qu'il donne des images d'une étonnante beauté. Son utilisation, dans divers domaines de la Science, a permis de parcourir toute une nouvelle étape vers la vision de l'infiniment petit.

Avec les meilleurs instruments le pouvoir de résolution est si élevé qu'on peut observer et photographier, dans un objet, des détails dont la taille est inférieure à 10 Å; les grossissements utiles correspondants sont de l'ordre de 1 million.

Pour obtenir d'excellentes images on doit, il est vrai, fortement diaphragmer la lentille objectif. Mais l'instrument possède alors une grande profondeur de foyer, ce qui facilite la mise au point et favorise l'observation stéréoscopique des objets.

Cependant le microscope électronique présente de graves limitations, qui restreignent encore le domaine de ses applications. Ce sont, en particulier, la nécessité d'introduire les objets dans le vide et le fait que le pouvoir de pénétration des électrons est trop faible dans la plupart des cas. Nous allons examiner cela d'un peu plus près.

a. Les électrons doivent cheminer dans un vide aussi poussé que possible, afin de n'être ni freinés, ni diffusés par des chocs avec les molécules gazeuses. Quand on introduit de la matière vivante (bactéries, cellules, etc.) dans le corps vide de l'instrument, celle-ci se dessèche : les parois des cellules éclatent sous l'effet du vide. *On ne peut observer que des objets morts.*

Une telle observation a néanmoins fourni des renseignements fort utiles, car la morphologie et les structures internes des objets observés restent décelables aux forts grossissements. C'est pour cela que la cytologie, la bactériologie, la virologie ont pu faire ces dernières années des progrès considérables, grâce au microscope électronique.

b. Un autre point névralgique en microscopie électronique est le faible pouvoir de pénétration des électrons : des bactéries dont l'épaisseur est seulement égale à 1 μ sont pratiquement très peu transparentes à des électrons de 50 kV par exemple.

c. Les examens histologiques ne peuvent se faire dans des conditions convenables qu'en réalisant, avec des microtomes spéciaux, des coupes dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines d'angströms.

Dans le même ordre d'idées, la lamelle porte-objet de la microscopie classique est remplacée par un film très mince en collodion, en graphite, etc. de l'ordre de quelques centièmes de micron d'épaisseur.

Pour toutes ces raisons il avait été jusqu'ici impossible de photographier du matériel biologique vivant avec le microscope électronique.

La présente Note a pour objet de montrer que nous avons résolu, pour la première fois, ce difficile problème en utilisant un microscope électronique fonctionnant sous une tension exceptionnellement élevée.

Notre microscope est prévu pour des tensions pouvant atteindre 1 500 kV (1,5 MeV). Pour l'instant nous travaillons le plus souvent à 750 kV. Cependant nous avons déjà pu fonctionner un peu au-delà de 1 million de volts.

Il est bon de rappeler que, pour ces tensions accélératrices, les électrons sont fortement relativistes : leur vitesse peut atteindre une fraction notable de celle de la lumière.

Dans ces conditions, à la différence de potentiel V servant à accélérer les électrons il faut substituer *la différence de potentiel effective relativiste* V^*, qui est notablement plus élevée. On sait, en effet, que

$$V^* = (1 + 0,9785 . 10^{-6} V) V.$$

Le tableau ci-dessous donne, pour différentes valeurs du potentiel accélérateur V, les valeurs correspondantes de V^*, de la longueur d'onde λ de l'onde associée aux électrons, et de $\beta = v/c$, où v et c sont respectivement la vitesse des électrons et celle de la lumière.

V............	50 kV	500 kV	750 kV	1 MeV	1,5 MeV
V^*............	52,45 kV	744,6 kV	1,300 MeV	1,978 MeV	3,702 MeV
λ (Å)........	0,0536	0,0142	0,01075	0,00872	0,00637
$\beta = \frac{v}{c}$........	0,413	0,863	0,914	0,942	0,967

On voit, en particulier, que pour la tension de travail de 750 kV la différence de potentiel effective relativiste est de 1,3 MeV; pour 1 million de volts, elle atteint sensiblement 2 MeV : l'effet relativiste est donc très important.

Avec des électrons de cette énergie des lames de collodion, de carbone, etc. de 600 Å sont très transparentes, et les objets d'une épaisseur de 1 μ le deviennent suffisamment pour être directement observables par transmission.

La cellule porte-objet. — Les remarques précédentes nous ont conduits à substituer au porte-objet habituel une petite boîte *étanche*, ou *cellule porte-objet* (*fig.* 1), à l'intérieur de laquelle est disposé le matériel biologique à observer.

Le spécimen à examiner est ainsi placé dans l'air, sous la pression atmosphérique normale et avec un degré hygrométrique convenable, c'est-à-dire *dans des conditions permettant aux cellules de vivre.*

Les deux pièces métalliques P_1 et P_2 portent deux faces bien planes, parallèles, au faisceau d'électrons que l'on orientera perpendiculairement. Elles sont ajustées dans G, qui les guide et assure leur centrage. Deux ouvertures cylindriques O_1 et O_2, de très petit diamètre, forment une sorte d'étroit pertuis, à travers lequel passent les électrons.

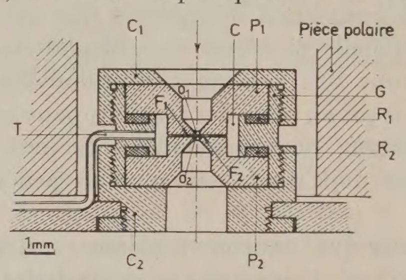


Fig. 1. — Vue en coupe de la cellule porte-objet spéciale.

Deux joints circulaires R_1 et R_2, en matière plastique, sont exactement coupés avec un emporte-pièce pour venir se loger dans deux gorges G_1 et G_2, pratiquées dans G. Ils sont destinés à assurer l'étanchéité.

Deux coiffes C_1 et C_2 se vissent sur G et jouent un double rôle : elles maintiennent en place tout l'ensemble et viennent plus ou moins comprimer R_1 et R_2.

La cavité cylindrique C entourant P_1 et P_2 forme une chambre remplie d'air en réserve.

Les faces planes et parallèles de P_1 et P_2 sont finement marbrées par rodage. On recouvre chacune d'elles d'un film très mince de parlodion-carbone, de 600 Å d'épaisseur. Ces lames, après séchage, apparaissent tendues comme des peaux de tambour sur les ouvertures O_1 et O_2; elles constituent ainsi deux fenêtres F_1 et F_2, transparentes aux électrons. (*fig.* 2).

On peut régler l'épaisseur de la lame d'air définie par la distance des deux fenêtres F_1 et F_2, en comprimant plus ou moins les joints élastiques : nous l'avons fait varier de 2 à 10 μ environ.

Il importe de réduire autant que possible la longueur du trajet des électrons dans l'air, à l'intérieur de la cellule porte-objet, afin de diminuer la diffusion et la dispersion des vitesses des électrons.

Enfin nous prévoyons une liaison permanente de l'intérieur de la cellule porte-objet avec une atmosphère d'air humide, par un canal métallique T

de section transversale minuscule, dont le diamètre intérieur n'excède pas 0,15 mm. La figure 3 représente une vue « éclatée » de la cellule, qui précise la disposition de ses diverses parties.

La construction de la cellule porte-objet comporte de nombreuses difficultés : l'une d'elles résulte du peu de place disponible, soit dans l'entrefer de l'objectif, soit dans le canal axial des pièces polaires. Son volume extérieur global est de l'ordre de 1/10e de centimètre cube seulement.

Il faut, d'autre part, que les fenêtres de la cellule, bien que d'une épaisseur infime, soient assez résistantes pour ne pas éclater sous l'effet de la pression quand on place l'ensemble dans le vide.

Après divers essais, nous avons adopté comme diamètre des ouvertures O_1 et O_2 : $d = 0,1$ mm. Dans ces conditions, la force exercée par la pression atmosphérique sur la surface de chaque fenêtre n'atteint pas 8 cg.

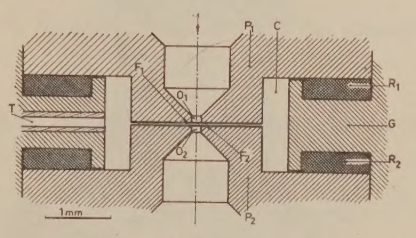


Fig. 2. — Vue plus détaillée des fenêtres porte-objet.

Le centrage des pièces doit être effectué avec une grande précision pour assurer une coaxialité aussi parfaite que possible des deux fenêtres de la cellule.

Marche d'une expérience. — Nos premières expériences portent sur l'observation de bactéries vivantes. Celles-ci sont initialement placées sur F_1 ou F_2, parfois sur F_1 et F_2 simultanément. Avec un microscope optique nous pouvons ainsi mettre successivement au point sur chacune des deux fenêtres et mesurer l'épaisseur de la lame d'air comprise entre elles.

Les divers éléments de la cellule porte-objet sont ensuite assemblés : la cellule se trouve prête pour l'observation.

Avant de soumettre les bactéries à l'action du rayonnement, nous nous sommes assurés qu'elles ne meurent pas au cours d'un séjour plus ou moins prolongé dans la cellule.

Pour cela nous avons découpé un morceau de chaque film porte-objet de dimensions inférieures au diamètre des trous O_1, O_2. Nous nous servons comme « emporte-pièce » d'un fil de tungstène de 5/100e de millimètre de diamètre. Le fil, tendu verticalement, est porté à 2 000° C. Il devient ainsi bien rectiligne sur 2 ou 3 cm de longueur.

Puis on le coupe avec des ciseaux et on le dispose verticalement sous la platine d'un microscope, à la place du condenseur, sur un support

approprié. Le pertuis de la cellule porte-objet est ensuite parfaitement centré sur l'axe du fil de tungstène. On soulève alors lentement la monture du condenseur, et le fil vient crever successivement les deux fenêtres F_1F_2, emportant la partie centrale de chacune d'elles.

On casse avec des pinces le fil porteur de bactéries et on le recueille dans le bouillon de culture.

Au cours de ces diverses opérations, effectuées sans démonter la cellule, les précautions classiques d'asepsie ont naturellement été prises.

Ces essais préliminaires ont montré que *les bactéries restent vivantes après leur séjour dans la cellule d'observation.*

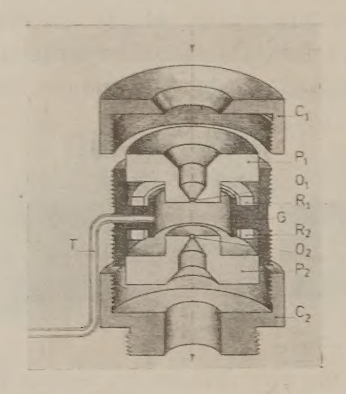


Fig. 3. —Vue « éclatée » du porte-objet spécial.

L'opération proprement dite comporte l'observation et la photographie des bactéries, dans la cellule porte-objet, avec un microscope électronique fonctionnant sous les tensions très élevées dont nous avons parlé.

La durée des poses nécessaires pour chaque photographie n'excède pas 2 à 3 s.

La section du faisceau d'électrons est légèrement supérieure au diamètre des trous des diaphragmes O_1, O_2.

Les bactéries se trouvent naturellement soumises à l'action des électrons et à celle des rayons X, qui sont produits aux points d'impact sur chaque diaphragme du pertuis.

On retire la cellule porte-objet du corps du microscope et l'on prélève les bactéries pour les mettre dans un bouillon de culture approprié en se limitant, comme précédemment, à celles qui sont situées dans la partie centrale.

Nous avons opéré sur *Corynebacterium diphteriæ*, *Bacillus Anthracomorphe* et *Bacillus Subtilis*.

Le résultat obtenu est le suivant : *les bactéries sont restées vivantes après irradiation*, et elles ont pu se reproduire.

Des études plus poussées devront être faites pour savoir si l'action prolongée des électrons et celle des rayons X très pénétrants qu'ils pro-

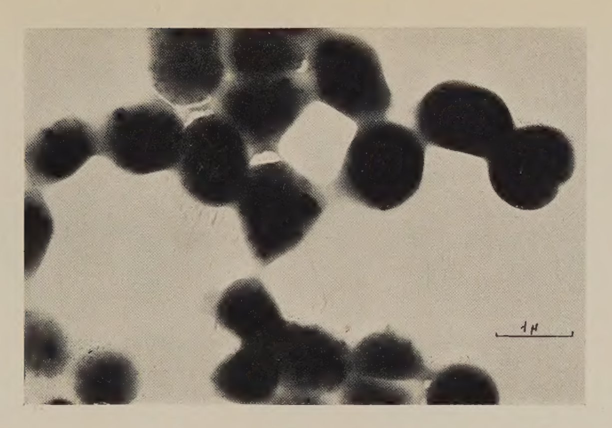


Fig. 4. — *Staphylocoques* montrant des structures internes.
Tension de travail : 750 kV.



Fig. 5. — Bacille *Antracomorphe* montrant des spores.
Tension de travail : 750 kV.

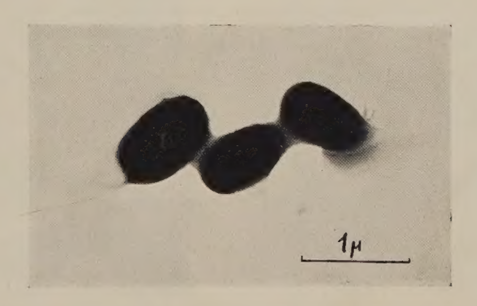


Fig. 6. — Bacille *Anthracomorphe* sur porte-objet spécial.

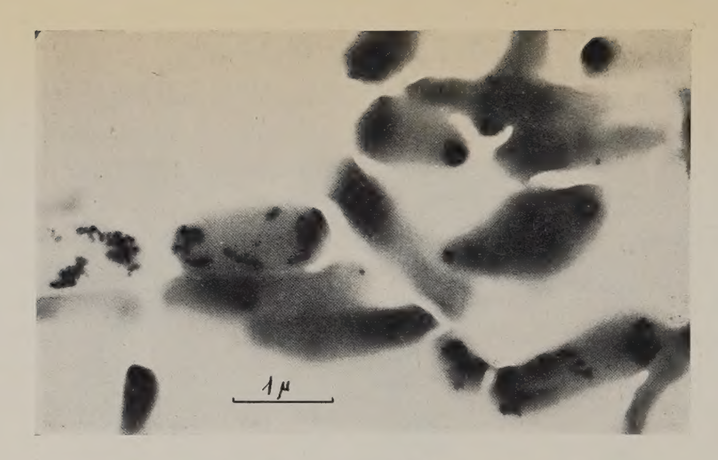


Fig. 7. — *Corynebacterium diphteriæ*, sous 650 kV.

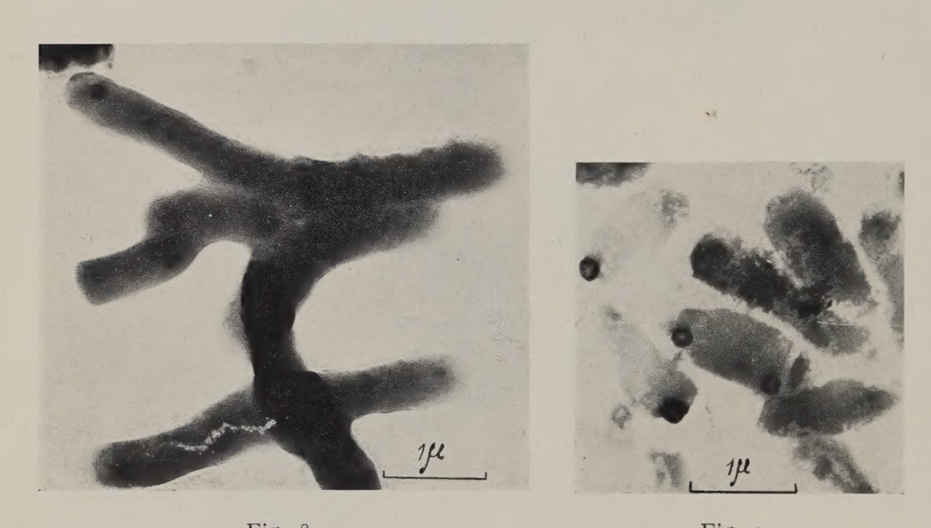


Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 8. — *Corynebacterium diphteriæ*, sous 650 kV.
Fig. 9. — *Corynebacterium diphteriæ* (souche ancienne), sous 750 kV.

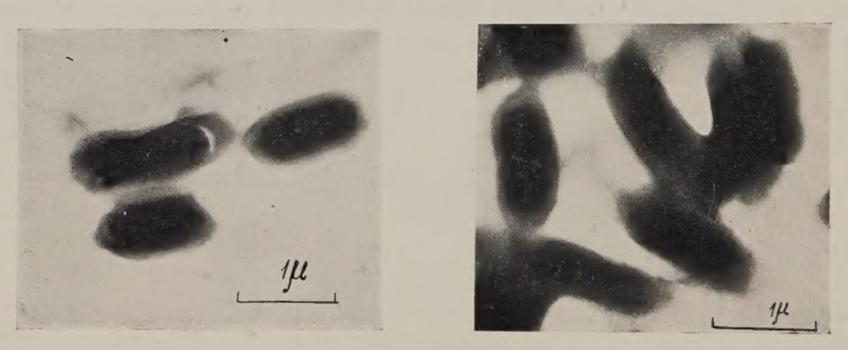


Fig. 10. Fig. 11.

Fig. 10. — *Bacillus Subtilis*, sous 750 kV.
Fig. 11. — *Bacillus Subtilis* sur porte-objet spécial, 750 kV.

duisent provoquent des modifications morphologiques ou génétiques des bactéries.

La figure 4 représente des *Staphylocoques*. Ces bactéries sont particulièrement opaques en général; mais on peut discerner sur cette photographie des détails de structure interne : ceux-ci deviendront encore plus visibles sous des tensions de 1 million de volts.

La figure 5 montre des bactéries sporulées d'*Anthracomorphes*, ayant l'aspect d'une sorte de coquille avec son amande à l'intérieur. La photographie 6 est celle d'une autre souche d'*Anthracomorphe*, prise avec la cellule porte-objet.

Les figures 7 et 8 se rapportent à *Corynebacterium diphteriæ* (Mitis). La photographie 9 représente une souche ancienne de cette bactérie observée dans le porte-objet spécial.

Enfin les photographies 10 et 11 concernent *Bacillus Subtilis;* l'une est prise sur un porte-objet usuel, l'autre dans la nouvelle cellule porte-objet.

Ce travail a été effectué avec la collaboration du Laboratoire de Bactériologie de la Faculté de Médecine de Toulouse (Service de M. le Professeur Andrieu), qui nous a secondés dans cette tâche en nous fournissant le matériel à étudier, en indiquant à nos techniciens les précautions indispensables et en vérifiant par des méthodes éprouvées la survivance des bactéries examinées. Nous exprimons à Mme Enjalbert notre particulière gratitude.

Nous comptons observer prochainement les étapes de la vie d'une bactérie en prenant des photographies à des intervalles de temps réguliers, et pendant plusieurs heures.

La méthode que nous avons mise au point permettra, sans doute, de mener à bien de nombreuses recherches d'un grand intérêt en Biologie et en Médecine.

Remarques de M. **Louis de Broglie** *au sujet de la Note précédente.*

Il est naturel que je prenne un instant la parole après la magnifique Communication de M. Dupouy. M. Dupouy m'avait communiqué, il y a quelques jours, le texte de cette Communication et les clichés qui l'accompagnent. En en prenant connaissance, j'ai ressenti une grande admiration et un très vif enthousiasme. Le travail de M. Dupouy n'a pu être réalisé qu'au prix d'une extrême ingéniosité et seul un virtuose de la microscopie électronique tel que lui pouvait le mener à bien. Déjà de remarquables résultats sont obtenus. On va pouvoir, grâce à ce dispositif, mettre en évidence des détails de la structure des bactéries et même suivre leur évolution au cours du temps. Le travail de M. Dupouy me paraît d'une importance capitale et me semble ouvrir des domaines entièrement nouveaux à la Microscopie électronique et à ses applications biologiques ou microbiologiques.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur certaines lésions produites par les aliments qui dérivent des graines de lin.* Note de M. **Robert Courrier** et Mme **Rose Colonge.**

Des rats, nourris avec de l'huile ou des tourteaux de lin, présentent des lésions thyroïdiennes et testiculaires. Les tubes séminifères peuvent s'atrophier et la glande interstitielle subir des proliférations adénomateuses très actives.

En nourrissant des rats blancs Whistar de différents âges avec des graines de lin, ou avec de l'huile de lin obtenue à froid et répandue sur des tranches de pain, ou enfin avec des tourteaux de lin résultant d'une compression sans usage de solvant, nous avons vu apparaître, parfois au bout d'un mois, des troubles fort nets dans certains organes.

Les lésions thyroïdiennes sont très fréquentes. Les vésicules s'appauvrissent en colloïde, tandis que leur épithélium s'élève et bourgeonne. Le poids des deux lobes thyroïdiens, qui est en moyenne de 18 mg chez le sujet normal, peut atteindre 90 mg et même les dépasser. On observe aussi, plus rarement, des formations hyperplasiques qui offrent deux aspects différents : il s'agit soit de plages cellulaires pleines et compactes, sans trace de vésicule, soit d'amas bien circonscrits d'épithélium vésiculaire en prolifération active, qui renferment de la colloïde et des travées cellulaires fortement teintées par l'hématoxyline.

De telles réactions thyroïdiennes ont déjà été décrites. Leblond, Isler et Axelrad [1] les ont obtenues chez des rats placés sous l'influence prolongée d'une alimentation pauvre en iode. On les rencontre aussi chez les animaux soumis aux antithyroïdiens goitrogènes [H. P. Morris [2]]. Ces substances peuvent engendrer, à la longue, des adénomes volumineux et même des tumeurs malignes.

Ces réactions thyroïdiennes et ces néoplasies sont sans doute dues à une rupture de l'équilibre endocrinien : en l'absence quasi totale des hormones thyroïdiennes, la thyréostimuline hypophysaire est surabondamment libérée, elle excite les cellules thyroïdiennes d'une façon continue.

Les propriétés goitrogènes du lin ont été déjà constatées en Nouvelle-Zélande chez le bétail nourri avec des tourteaux [3]. On connaît depuis longtemps l'existence d'un glucoside cyanogénétique dans les graines de lin (Kohn-Abrest, 1920). On trouvera des renseignements bibliographiques dans la thèse de doctorat-vétérinaire de Jacques Gillet (Alfort, 1943) sur les intoxications du bétail par les tourteaux de lin. La présence d'un glucoside particulier, capable de libérer de l'acide cyanhydrique, peut expliquer la formation de sulfocyanates goitrogènes.

Ayant constaté la faible teneur en iode du régime, à base de tourteaux de lin, administré à nos rats, nous estimons que les lésions thyroïdiennes

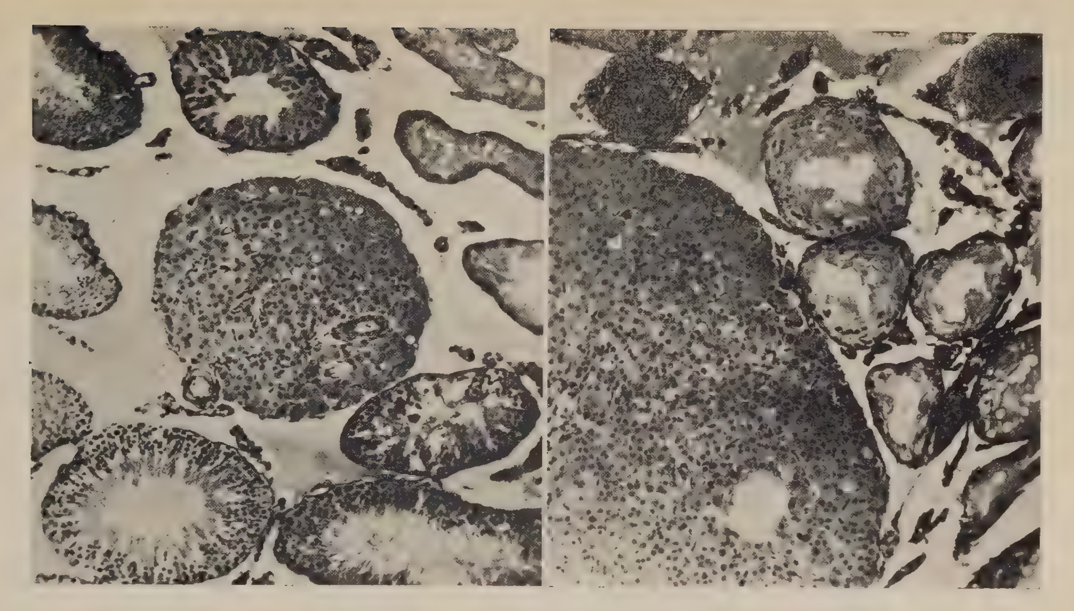


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Rat S. 98 (G × 100), mâle de 18 mois, soumis au régime expérimental pendant 3 mois. Poids des testicules : 801 et 865 mg. Un petit massif d'interstitielle entouré de tubes vides ou actifs.

Fig. 2. — Rat S. 87 (G × 100), mâle de 18 mois, soumis au régime expérimental pendant 3 mois. Poids des testicules : 2122 et 1336 mg. Une partie de tumeur interstitielle avec des tubes involués.

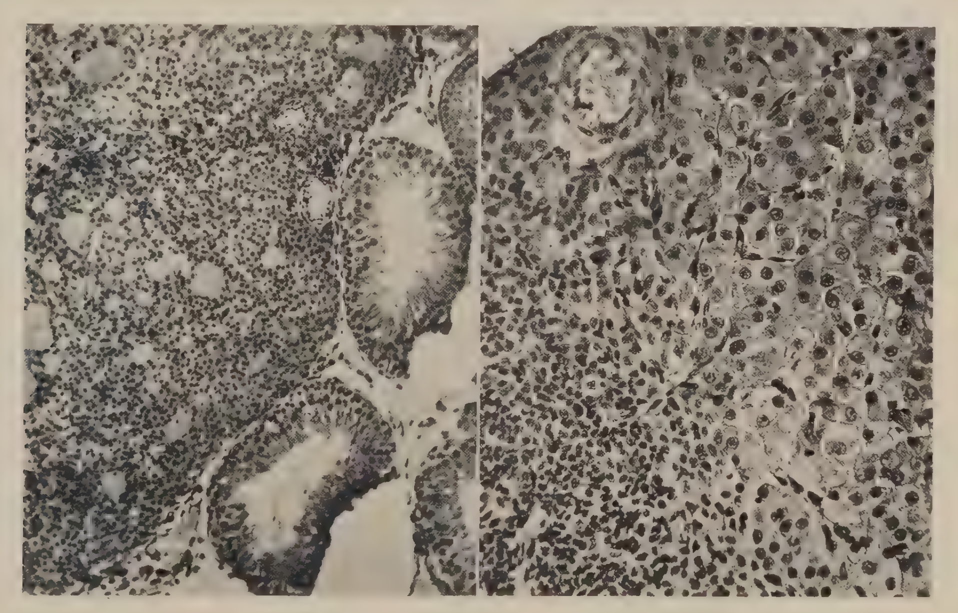


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Rat S. 299 (G × 100), mâle de 12 mois, soumis au régime expérimental pendant 6 mois. Poids des testicules : 1583 et 1550 mg. Partie d'une grosse tumeur interstitielle très vascularisée avec des tubes encore actifs à son contact.

Fig. 4. — Rat S. 87 (G × 263). Un fragment de la tumeur interstitielle, à un assez fort grossissement, avec des petites cellules et des cellules différenciées.

peuvent s'expliquer à la fois par une déficience en iode et par la présence de substances antithyroïdiennes goitrogènes. Un rapprochement peut être fait avec le goitre du soja.

Nous avons remarqué aussi que les produits dérivés du lin, absorbés en abondance par de jeunes rats, retardent leur croissance et leur maturité sexuelle. Le retard de la croissance a déjà été signalé (4).

Mais nous voulons insister surtout, dans cette Note, sur les lésions testiculaires obtenues; il semble en effet que celles-ci n'aient jamais été décrites à la suite de l'ingestion des dérivés du lin.

Les deux testicules du même sujet ne sont pas lésés de façon uniforme; c'est souvent la glande gauche qui est frappée la première. Dans un même testicule, on trouve côte à côte des tubes séminifères intacts et d'autres entièrement dépourvus de tout élément de la lignée spermatogénétique. Il semble qu'on surprenne les étapes successives d'une involution irrégulière, aboutissant à la disparition totale de toute activité séminale dans les deux gonades chez des adultes, qui paraissent être en bonne santé.

La lésion commence, dans l'un des testicules, par l'extrémité périphérique de quelques tubes. Sur la coupe histologique, on remarque, contre l'albuginée, des sections dépourvues de cellules spermatogénétiques et réduites au syncytium de Sertoli. On peut voir, sur des coupes assez épaisses, un même tube dont une partie, atrophiée, est réduite à l'état d'un cordon sertolien, tandis que l'autre possède encore tous les éléments de la lignée séminale. A un état plus avancé, de nombreux tubes sont vides et rétractés dans toute l'épaisseur de l'organe, mais à côté d'eux se trouvent encore des tubes d'apparence normale contenant tous les stades de la spermatogenèse y compris les spermatozoïdes. Le testicule est ensuite entièrement atteint, tous ses tubes sont réduits à l'état de cordons sertoliens; mais le partenaire, placé de l'autre côté, peut paraître intact, et l'on est surpris, au cours de l'autopsie, de trouver d'un côté (souvent à gauche) un testicule petit et de l'autre une glande de taille normale. L'ultime étape se caractérise par l'atrophie des deux gonades. On a parfois l'impression que les tubes se sont vidés si rapidement que la rétraction du testicule dans son ensemble ne s'est pas encore effectuée, en sorte que l'organe, toujours volumineux, et aux espaces intertubulaires élargis, flotte à la surface du liquide fixateur. Dans certaines portions de tubes où la spermatogenèse parait encore normale, la lumière est encombrée de cellules desquamées provenant sans doute de régions vidées situées en amont.

Dans le testicule, dont les tubes séminifères sont réduits à l'état de cordons sertoliens, la glande interstitielle ne paraît pas atteinte; elle se détache nettement dans des espaces dilatés et l'on assiste à une dissociation remarquable des constituants testiculaires qui s'accompagne d'un parfait développement des caractères sexuels secondaires : prostate et vésicules séminales sont le plus souvent fort hypertrophiées.

Parfois, cette glande interstitielle subit un développement considérable; on la voit donner naissance, en différents points d'un même testicule, à des nodules hyperplasiques qui prennent un aspect adénomateux et, dans certains cas, qui deviennent très volumineux. La lésion néoplasique peut frapper les deux testicules à la fois. Dans ces cas, les annexes sont très développées.

Nous devons rappeler ici que la réaction tumorale de l'interstitielle testiculaire peut apparaître notamment chez des souris soumises à l'influence prolongée des œstrogènes (5). On suppose qu'une telle réponse se produit par un relais hypophysaire gonadotrope. Or, on sait que certaines huiles végétales peuvent déterminer un effet œstrogène (6).

Une première extraction ne nous a pas permis de déceler un effet œstrogène dans le régime offert à nos animaux d'expérience. D'ailleurs, si une action œstrogénique prolongée aboutit à la production d'une véritable réaction tumorale de l'interstitielle testiculaire dans certaines lignées de Souris, le même traitement ne produit, dit-on, aucun effet chez le Rat (7).

On recherche activement les substances qui s'opposent à la spermatogenèse dans les laboratoires qui s'intéressent au contrôle des naissances. Parmi les travaux publiés sur le sujet, nous mentionnerons ceux de Aaes-Jorgensen et de ses collaborateurs (8), puisqu'il y est question d'huile de lin. Pour ces auteurs, les régimes renfermant des graisses hydrogénées provoqueraient la dégénérescence testiculaire et l'arrêt de la croissance, par suite d'une déficience en « acides gras essentiels ». Or, ces troubles seraient partiellement empêchés par l'adjonction d'huile de lin ou d'acide linoléique. Un tel résultat ne laisse pas de nous surprendre. Faut-il invoquer ici une question de quantité ?

Quoiqu'il en soit, il nous semble que les lésions produites par l'huile et par les tourteaux de lin sont à prendre en considération (9).

(1) *Canadian Cancer Conference*, 2, 1957, Academic Press, New York, p. 248.

(2) *Advances in Cancer Research*, 3, 1955.

(3) Care, *N. Z. J. Sc. techn.*, 36, 1954, p. 321.

(4) Crampton et coll., *J. Nutrition*, 60, 1956, p. 13.

(5) A. Lacassagne, *Canadian Cancer Conference*, 2, 1957, Academic Press, New York, p. 267.

(6) Booth, Biscoff et Kohler, *Science*, 131, 1960, p. 1807; Levin, Burns et Collins, *Endocrinology*, 49, septembre 1951, p. 289.

(7) W. U. Gardner, *Ciba Foundation*, 12, 1958, p. 239-249; R. Rivière, I. Chouroulinkov et M. Guérin, *Bull. du Cancer*, 47, 1960, p. 55 à 87.

(8) *Proc. Society exp. Biol. and Med.*, novembre 1956, p. 175; *J. Nutrition*, nos 65 et 66, 1958.

(9) Outre ces réactions testiculaires et thyroïdiennes, nous avons remarqué des modifications hypophysaires : l'hypophyse peut être le siège d'adénomes et parfois même de carcinomes.

(*Collège de France.*)

MÉCANIQUE. — *Fluage et relaxation.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Parmi les phénomènes qui ont acquis récemment un grand intérêt pour les constructeurs il convient de rappeler le fluage et la relaxation se vérifiant lorsqu'on maintient constante la charge appliquée ou la déformation totale.

Nous nous proposons de démontrer que ces phénomènes peuvent être interprétés par la théorie héréditaire des déformations plastiques; et cela par un procédé tout à fait analogue à celui que nous avons exposé dans les Notes précédentes ([1]) à propos des corps soumis à des charges ou à des déformations variant linéairement dans le temps.

Il suffit d'admettre que la fonction déterminante (au lieu d'être une fonction linéaire du temps) soit constante :

$$\alpha = \mathrm{Cte}.$$

Quant au coefficient d'hérédité nous continuerons à le supposer lié au temps par une relation du type

$$f = f_1 + f_2 t + f_3 t^2 + \ldots,$$

les coefficients f_1, f_2, f_3, ... étant des constantes dont les valeurs dépendent des caractéristiques du matériau et de la sollicitation qu'on lui a imposée.

La déformation plastique à un instant T peut alors s'exprimer de la manière suivante ([2]) :

$$\bar{\varepsilon}(\mathrm{T}) = \int_0^{\mathrm{T}} \alpha(f_1 + f_2 t + f_3 t^2 + \ldots)\,dt = \alpha\left[f_1 \mathrm{T} + \frac{f_2}{2}\mathrm{T}^2 + \frac{f_3}{3}\mathrm{T}^3 + \ldots\right].$$

Deux cas peuvent se présenter.

Premier cas : Le fluage. — La charge appliquée est constante et constante sera par conséquence la déformation élastique.

Si on l'adopte comme fonction déterminante

$$\alpha = \varepsilon,$$

la déformation totale à l'instant T pourra s'écrire sous la forme

$$\varepsilon + \bar{\varepsilon} = \alpha\left[1 + f_1 \mathrm{T} + \frac{f_2}{2}\mathrm{T}^2 + \frac{f_3}{3}\mathrm{T}^3 + \ldots\right].$$

Avec des choix convenables des coefficients f_1, f_2, ... on arrive facilement à interpréter toute la série des courbes que l'expérience nous offre.

Je me rapporterai à ce propos aux plus récents documents que les chercheurs du Comité pour l'étude du fluage des métaux nous ont offert dans les *Comptes rendus de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture « I.R.S.I.A. »* (Bruxelles, août 1960).

Des différents rapports de ces *Comptes rendus* on déduit que les courbes de fluage peuvent présenter des allures très différentes selon la nature du métal et la grandeur de la sollicitation. On y signale notamment [3] le cas des aciers de construction qui présentent une limite de fluage si la tension se maintient inférieure à la limite apparente d'élasticité; et le cas des aciers à haute résistance soumis à des tensions élevées dont la courbe de fluage tend vers une allure logarithmique.

Il n'y a pas de doute que l'expression écrite ci-dessus se prête à l'interprétation de ces différents cas; mais seulement une documentation expérimentale bien plus complète que celle dont nous disposons pourrait permettre le calcul des coefficients f_1, f_2, ... valables dans chaque cas particulier.

Deuxième cas : La relaxation. — C'est le cas que le praticien réalise dans la technique de la précontrainte. Il est caractérisé par la constance de la déformation totale.

Nous choisirons donc cette déformation totale comme fonction déterminante

$$\alpha = \varepsilon + \bar{\varepsilon}.$$

La déformation élastique pourra alors s'écrire sous la forme.

$$\varepsilon = \alpha\left[1 - f_1 \mathrm{T} - \frac{f_2}{2}\mathrm{T}^2 - \frac{f_3}{3}\mathrm{T}^3 \quad \ldots\right].$$

Encore une fois on constatera que l'expression déduite de la théorie héréditaire se prête à l'interprétation des courbes expérimentales, telles qu'elles nous sont présentées dans le Rapport de M. Campus sur les effets des surtensions [4].

Un élément déterminant dans le choix des coefficients f_1, f_2, ... nous est offert cette fois par la condition d'existence d'une relaxation limite [5].

Soit β la valeur de cette relaxation limite

$$(0 < \beta < \alpha).$$

En adoptant

$$f_1 = f_3 = f_5 = \ldots = 0.$$

$$\frac{f_2}{2} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} b, \qquad \frac{f_4}{4} = -\frac{\alpha - \beta}{\alpha}\frac{b^2}{2!}, \qquad \ldots$$

on obtient

$$\varepsilon = \alpha\left(1 - \frac{\alpha - \beta}{\alpha} bt^2 + \frac{\alpha - \beta}{\alpha}\frac{b^2}{2!}t^4 - \ldots\right)$$

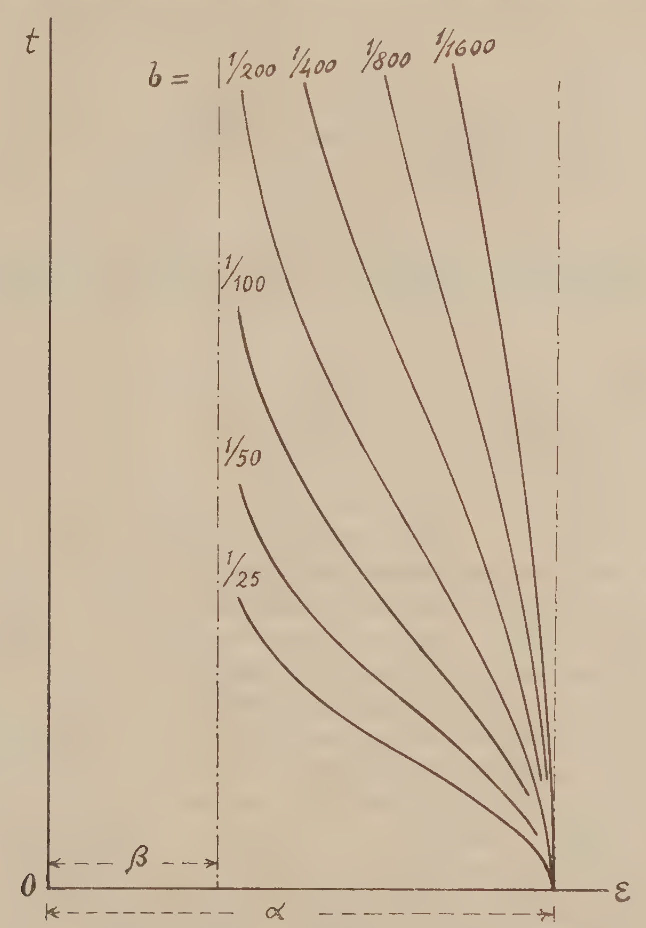
ou bien

$$\varepsilon = \beta + (\alpha - \beta)\, e^{-bt^2}.$$

La courbe est asymptotique à la droite $\varepsilon = \beta$ et le choix de la constante b va nous permettre de la faire correspondre aux différentes courbes expérimentales qu'on obtient pour les différents types d'acier et dans les différentes conditions initiales qui à chaque type d'acier peuvent être artificiellement créés par l'emploi des surtensions, c'est-à-dire de ces mises en tension préalables auxquelles les constructeurs aiment soumettre les armatures de

précontrainte dans le but d'en réduire le fluage qui se vérifiera sous l'action de la tension normale de pose.

Dans ce domaine les résultats de l'expérience sont assez probants. La réduction du fluage due aux surtensions n'est pas très grande, mais elle



Courbes correspondantes à différentes valeurs de la constante *b*.

existe. On a même pu constater qu'il y a, pour chaque type d'acier, une valeur optimale de la surtension instantanée, à laquelle on pourra désormais faire correspondre des valeurs bien déterminées des constantes β et *b*.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) G. Colonnetti, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2489, 3256 et 4087; 251, 1960, p. 182.

(2) G. Colonnetti, *Les déformations non linéaires des corps solides* (*Xe Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, 31 août 1960).

(3) I.R.S.I.A., *Comptes rendus de Recherches*, Bruxelles, août 1960, nº 24, p. 58.

(4) F. Campus, *Effets des surtensions* (*ibid.*, p. 46).

(5) H. L. Bourghoff et C. H. Mathewson, *Trans. A. I. M. E.*, 143, 1941, p. 50 (I.R.S.I.A., nº 11, p. 147).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Méthode différentielle dans l'analyse combinatoire. Cas particulier de la formule de Faà di Bruno.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, transmise par M. René Thiry.

Opérations différentielles symétriques. Représentations des fonctions symétriques quelconques de a_i en fonctions symétriques élémentaires de ces a_i. Méthode différentielle. Exemples : fonction symétrique d'un groupe des fonctions (2) et fonction symétrique de a^n(3).

1. Soient

$$I_1 = \sum_i a_i, \quad I_2 = \sum_i \sum_j^{i \neq j} a_i a_j, \quad I_3 = \sum_i \sum_j \sum_k^{i \neq j \neq k} a_i a_j a_k, \quad \ldots, \quad I_m = a_1 a_2 a_3 \ldots a_m,$$

les fonctions symétriques élémentaires I_l de m grandeurs $a_1, a_2, \ldots, a_m$, et soit $f(a_1, a_2, \ldots, a_m)$ une fonction symétrique donnée quelconque qu'on désire exprimer explicitement en fonction des I_l. Ce problème est assez ancien, on s'en est beaucoup occupé, et il semble qu'il n'y ait plus rien à trouver. Cependant on peut encore y apporter quelques progrès tant dans les méthodes que dans les résultats. Les méthodes appliquées jusqu'ici étaient, soit algébriques, soit purement combinatoires. Les premières reviennent toutes tôt ou tard à l'emploi de coefficients indéterminés. En fin de compte on égale la fonction dont on cherche la détermination, à une somme de puissances et de produits de puissances des I multipliés par des coefficients indéterminés. En donnant aux a_i certains systèmes de valeurs numériques, on arrive à un système linéaire à s inconnues, s étant le nombre des coefficients introduits. Comme ce nombre est — dans la plupart des cas pratiques — assez grand : 20, 30 ou encore plus, les calculs, quoique évidemment possibles, sont extrêmement longs et incommodes. La même chose est vraie pour le groupe des méthodes basées sur l'application directe de l'analyse combinatoire : elles ne sont simples qu'en apparence.

En Mathématique appliquée on se trouve assez souvent devant ce problème de la détermination d'une $f(a_i)$ au moyen des fonctions symétriques élémentaires I_l. En Calcul tensoriel, en Probabilité, en Mécanique et en Électrodynamique des corps non isotropes, en Cristallographie et encore dans de nombreuses autres branches des sciences appliquées, on a des problèmes de ce genre. Le calcul correspondant, toujours possible — d'après la simple théorie générale —, est loin d'être

facile à effectuer avec les méthodes que nous venons de rappeler. C'est pourquoi il est utile de chercher des méthodes nouvelles pour un tel calcul. Ce que l'auteur propose ici est une méthode différentielle dont l'essentiel est l'application pour les calculs combinatoires d'opérateurs différentiels symétriques. Parmi tous ces opérateurs éventuels, mentionnons seulement dans cette Note les plus simples d'entre eux :

$$\Delta=\sum_i \frac{\partial}{\partial a_i}, \qquad \Delta_2=\sum_i \sum_j \frac{\partial^2}{\partial a_i \partial a_j}.$$

Cette opération appliquée aux fonctions symétriques élémentaires donne $\Delta I_1 = m$, $\Delta I_2 = (m-1)\, I_1$, ..., en général $\Delta I_l = (m-l+1)\, I_{l-1}$.

2. A titre d'exemple cherchons les représentations (en fonctions I_l) des fonctions suivantes (de cinq arguments a_1, a_2, a_3, a_4, a_5) :

$$\begin{aligned}\varphi_k = {} & (a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_1)^k \\ & + (a_1 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_1)^k + (a_1 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_5 + a_5 a_3 + a_3 a_1)^k + (a_1 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_3 + a_3 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_1)^k \\ & + (a_1 a_3 + a_3 a_4 + a_4 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_1)^k \\ & + (a_1 a_4 + a_4 a_2 + a_2 a_3 + a_3 a_5 + a_5 a_1)^k + (a_1 a_2 + a_2 a_5 + a_5 a_4 + a_4 a_3 + a_3 a_1)^k\end{aligned}$$

dont la symétrie est évidente. Elles sont très importantes dans la Géométrie (la théorie de l'icosaèdre, etc.), dans l'Algèbre et dans plusieurs autres branches de la Science.

Revenons à la recherche de leur expression en I_l. Ce calcul, à l'exception de φ_1 qui est égal à $6I_2$, est assez difficile par les méthodes classiques citées ci-dessus, et même très difficile pour les valeurs élevées de k. Appliquant l'opérateur Δ, on trouve facilement (E) $\Delta\varphi_k = 2k\, I_1\, \varphi_{k-1}$. La différentiation des fonctions symétriques élémentaires revient dans ce cas ($m=5$) à $\Delta I_1 = 5$, $\Delta I_2 = 4I_1$, $\Delta I_3 = 3I_2$, $\Delta I_4 = 2I_3$, $\Delta I_5 = I_4$. Ainsi le calcul de chaque φ_i à partir de φ_{i-1}, revient à la résolution d'une équation aux dérivées partielles, linéaire et du premier ordre, ce qui ne crée pas la moindre difficulté. Naturellement, de même que dans l'intégration de toute équation différentielle, la solution de l'équation contiendra un certain arbitraire et ce pourquoi, en plus du calcul correspondant à l'intégration de cette équation différentielle, il faut calculer numériquement quelques « points de repères » (*voir* ci-dessous). Néanmoins, le calcul correspondant est minime en comparaison de celui que nécessiteraient les méthodes citées plus haut. (Si quelqu'un doutait de la méthode proposée, qu'il essaye de trouver par exemple la représentation de φ_5 immédiatement).

Ainsi pour $k=2$ on a $\Delta\varphi_2 = 4\, I_1\varphi_1 = 24\, I_1\, I_2$. L'intégrale est évidente : $\varphi_2 = aI_1^4 + bI_1^2\, I_2 + cI_2^2 + dI_1\, I_3 + eI_4$, avec les conditions pour les constantes : $20a + 4b = 0$, $10b + 8c + 3d = 24$, $5d + 2e = 0$. Comme

« point de repère » on prend le cas particulier : $a_3 = a_4 = a_5 = 0$; on a $\varphi_2 = 6a_1^2 a_2^2 = a(a_1+a_2)^4 + b(a_1+a_2)^2 a_1 a_2 + ca_1^2 a_2^2 + d.0 + e.0$, d'où $a = 0$, $b = 0$, $c = 6$, $d = -8$, $e = 20$, et l'on trouve définitivement φ_2. En prenant dans (E) $k = 3, 4, \ldots$, on obtient consécutivement :

$$\varphi_1 = 6\mathrm{I}_2; \qquad \varphi_2 = 6\mathrm{I}_2^2 - 8\mathrm{I}_1\mathrm{I}_3 + 20\mathrm{I}_4; \qquad \varphi_3 = 6\mathrm{I}_2^3 - 12\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2\mathrm{I}_3 + 30\mathrm{I}_2\mathrm{I}_4;$$

$$\varphi_4 = 6\mathrm{I}_2^4 - 16\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2^2\mathrm{I}_3 + 64\mathrm{I}_2^2\mathrm{I}_4 - 8\mathrm{I}_2\mathrm{I}_3^2 - 8\mathrm{I}_1^2\mathrm{I}_2\mathrm{I}_4 - 120\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2\mathrm{I}_5 + 8\mathrm{I}_1^2\mathrm{I}_3^2 - 20\mathrm{I}_4^2 - 24\mathrm{I}_1\mathrm{I}_3\mathrm{I}_4 + 32\mathrm{I}_1^3\mathrm{I}_5 + 200\mathrm{I}_3\mathrm{I}_5;$$

$$\varphi_5 = 6\mathrm{I}_2^5 - 20\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2^3\mathrm{I}_3 + 110\mathrm{I}_2^3\mathrm{I}_4 - 20\mathrm{I}_2^2\mathrm{I}_3^2 - 20\mathrm{I}_1^2\mathrm{I}_2^2\mathrm{I}_4 - 300\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2^2\mathrm{I}_5 + 20\mathrm{I}_1^2\mathrm{I}_2\mathrm{I}_3^2 - 50\mathrm{I}_2\mathrm{I}_4^2 - 60\mathrm{I}_1\mathrm{I}_2\mathrm{I}_3\mathrm{I}_4 + 80\mathrm{I}_1^3\mathrm{I}_2\mathrm{I}_5 + 500\mathrm{I}_2\mathrm{I}_3\mathrm{I}_5.$$

Ce premier exemple d'application de la méthode différentielle est donné pour montrer qu'elle peut être facile même là où les méthodes classiques sont difficilement applicables.

3. Comme deuxième exemple considérons les représentations de $\mathrm{I}_l(g(a_i))$, c'est-à-dire les fonctions symétriques relatives non aux arguments a_i eux-mêmes, mais aux variables $g(a_1)$, $g(a_2)$, ..., $g(a_m)$, g étant une fonction quelconque d'une seule variable. Il existe une formule très générale de Faà di Bruno [1], représentant $\mathrm{I}_l(a_1^n, a_2^n, \ldots, a_m^n)$ sous la forme d'un déterminant. Elle est très instructive et très belle, mais il n'en découle pas le résultat immédiat pour une valeur numérique donnée de l : on doit toujours calculer un déterminant (en général d'ordre très élevé), ce qui représente un travail considérable. Il existe aussi une série de formules bien connues dites de Waring [2], cependant leur application est liée à un calcul encore plus étendu. Or, pour le cas $l = 1$ il existe une formule spéciale [due aussi à Waring [2]] qui, du point de vue abstrait, n'est qu'un cas particulier de la formule de Faà di Bruno, mais qui, pratiquement, va beaucoup plus loin, parce qu'elle donne une représentation définitive, où les coefficients ont leurs expressions combinatoires. Pour d'autres valeurs de l, c'est-à-dire pour I_2, I_3, ..., bien qu'il ne s'agisse que de cas particuliers de la formule de Faà di Bruno, l'établissement des formules définitives peut être très intéressant et, même, très important pour les calculs pratiques. Nous nous bornerons à donner explicitement les formules pour $\mathrm{I}_2(a_i^n)$ dans le cas de $m = 3$:

$$a_1^n a_2^n + a_1^n a_3^n + a_2^n a_3^n = \sum_{j=0}^{\left[\frac{n}{3}\right]} \sum_{l=0}^{\left[\frac{n-3j}{2}\right]} \frac{n}{n-l-2j} \mathrm{C}_{n-l-2j}^{l,j} (-\mathrm{I}_1)^l \mathrm{I}_2^{n-2l-3j} \mathrm{I}_3^{l+2j};$$

où $\mathrm{C}_n^{m,k} = \mathrm{C}_n^m \mathrm{C}_{m-n}^k$, ... et $[p]$, la partie entière du nombre p.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Faà di Bruno, cité d'après *Mathem. Enzyklopedie*, Bd I, *Algebra*, Teubner, 1894-1920.

(2) Waring, *Miscellanea analytica*, nous le citons d'après F. Pascal, Bd I, *Repertorium der höheren Analysis*, Teubner, 1910.

ALGÈBRE LINÉAIRE. — *Sur une classe d'endomorphismes d'un espace vectoriel hermitien de dimension finie.* Note de M. **Rudolphe Brouche**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit une classe d'endomorphismes d'un espace vectoriel hermitien de dimension finie, contenant en particulier les endomorphismes hermitiens et unitaires. On étudie les propriétés spectrales lorsque le corps de base est algébriquement clos, et l'indice de la forme hermitienne est $\nu \leq 1$.

Notations : K est un corps commutatif, J un automorphisme involutif de K, noté $\lambda \rightarrow \bar{\lambda}$.

E est un espace vectoriel de dimension finie n sur K, h une forme hermitienne sur E, non dégénérée.

A. Orthoendomorphismes.

Définition 1. — *Nous dirons qu'un endomorphisme f de* E *est un orthoendomorphisme s'il satisfait à la propriété suivante : Si* V *est un sous-espace stable pour f, le sous-espace orthogonal* V^+ *est stable.*

Dans la suite f_V désigne la restriction de f au sous espace stable V.

Notons que si V n'est pas isotrope, f_V est un orthoendomorphisme de V pour la forme hermitienne h_V induite par h sur V.

On a le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit f un endomorphisme de* E, *f^* l'endomorphisme adjoint, si* V *est stable pour f, alors le sous-espace orthogonal* V^+ *est stable pour f^*.*

On obtient alors les propriétés suivantes :

(i) Si f est un orthoendomorphisme, f^* est un orthoendomorphisme.

(ii) La condition nécessaire et suffisante pour que f soit un orthoendomorphisme est que tout sous-espace stable pour f soit stable pour f^*.

(iii) Si f est un orthoendomorphisme, tout vecteur propre de f est vecteur propre de f^*, en particulier si f est diagonalisable, f^* est diagonalisable et f est normal.

On pose la définition suivante :

Définition 2. — *Un orthoendomorphisme f est dit orthonormal si c'est un endomorphisme normal.*

Exemples d'endomorphismes orthonormaux :

a. nous dirons qu'un endomorphisme f est p-hermitien; s'il existe un polynome p à coefficients dans K tel que $f^* = p(f)$, il est trivial qu'un endomorphisme p-hermitien est orthonormal (exemple : endomorphismes hermitiens, unitaires).

b. Si f est un endomorphisme normal diagonalisable, alors f est p-hermitien, donc f est orthonormal.

c. Si f est un orthoendomorphisme diagonalisable, f est orthonormal.

B. Propriétés spectrales. — Nous supposerons que K est un corps commutatif algébriquement clos, de caractéristique $p \neq 2$, on distingue deux cas :

(i) $J \neq 1$: alors K est une extension quadratique d'un corps ordonné maximal K_0 et $p = 0$ [1].

(ii) $J = 1$: alors h est la forme bilinéaire associée à une forme quadratique d'indice maximal [2].

On a le théorème suivant :

Théorème 2. — *Soit f un orthoendomorphisme, $\mathcal{E}$ le sous-espace de* E *engendré par les vecteurs propres de f :*

a. Si $\mathcal{E} = E$ f est diagonalisable.

b. Si $\mathcal{E} \neq E$ f n'est pas diagonalisable et $\mathcal{E}$ est un sous-espace isotrope. Il existe alors un sous-espace totalement isotrope engendré par des vecteurs propres de f, et orthogonal à tout vecteur propre de f.

Remarquons qu'il peut exister des vecteurs propres isotropes n'appartenant pas à $\mathcal{E} \cap \mathcal{E}^+$.

c. Formes hermitiennes d'indice $\nu = 0$ (formes elliptiques). — Si h est une forme hermitienne d'indice $\nu = 0$, le corps K satisfait à la propriété i et l'on a le théorème :

Théorème 3. — *Si la forme hermitienne h est d'indice $\nu = 0$, tout orthoendomorphisme f est diagonalisable, il existe une base diagonale orthonormée et f est orthonormal.*

D. Formes hermitiennes d'indice $\nu = 1$. — On distingue les deux cas suivants :

(i) $J \neq 1$: forme hyperbolique normale.

Nous dirons qu'un vecteur x est du genre temps si l'hyperplan orthogonal est elliptique, et du genre espace si l'hyperplan orthogonal est hyperbolique.

On démontre :

a. Si $(e_i)_{1 \leq i \leq n}$ est une base orthogonale, il existe un vecteur du genre temps et un seul appartenant à la base.

b. Si deux vecteur sont orthogonaux, l'un d'eux au moins est du genre espace.

c. Si x est un vecteur du genre temps, tout 2-plan contenant x est hyperbolique.

(ii) $J = 1$: alors $n \leq 3$, tout 2-plan non isotrope est hyperbolique.

Lorsque $n = 2$, on a le théorème suivant :

Théorème 4. — *Si $n = 2$, $\nu = 1$, si f est un orthoendomorphisme (non réduit a une homothetie) on a les trois cas suivants :*

a. f admet deux directions propres non isotropes, orthogonales;

b. f admet deux directions propres isotropes;

c. f admet une seule direction propre, nécessairement isotrope.

Lorsque $n \geq 3$, on a le théorème suivant :

THÉORÈME 5. — *Si* $n \geq 3$, *la condition nécessaire et suffisante pour que* f *soit diagonalisable est qu'il existe un 2-plan hyperbolique* q *stable pour* f, *tel que* f_q *soit diagonalisable.*

En particulier si h est une forme hyperbolique normale.

COROLLAIRE. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un orthoendomorphisme* f *soit diagonalisable est que* f *satisfasse à l'une des propriétés suivantes :*

a. f *admet un vecteur propre du genre temps;*

b. f *admet deux vecteurs propres isotropes non colinéaires.*

On suppose que $n \geq 3$, et que f n'est pas diagonalisable, on peut alors énoncer :

THÉORÈME 6. — *Soit* f *un orthoendomorphisme non diagonalisable, on a les propriétés suivantes :*

a. il existe une direction propre et une seule qui soit isotrope;

b. l'hyperplan isotrope $\Pi(i)$ *orthogonal à* i *est stable pour* f;

c. tout vecteur propre non isotrope appartient à $\Pi(i)$;

d. soit λ *la valeur propre associée à* i, E_λ *le sous-espace associé à* λ (3), $m = \dim \lambda$, *l'ordre de multiplicité de* λ *dans le polynome caractéristique de* f_i, p *l'ordre de multiplicité de* E_λ *dans le polynome minimal de* f, *on a les différents cas suivants :* $m = 2$, $p = 2$; $m \geq 3$, $p = 2$ ou $p = 3$;

e. Si $n \geq 4$, *il existe effectivement des vecteurs propres non isotropes.*

Les propositions a, b, c sont triviales, la démonstration de d et e repose sur le lemme suivant :

LEMME. — *Si* $n \geq 4$ *et si* f *n'est pas diagonalisable, il existe un système de* $(n-2)$ *2-plans isotropes contenant* i, *deux à deux orthogonaux et stables pour* f.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. V, § 11 et chap. VI, § 2.
(2) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. IX, § 4.
(3) J.-M. SOURIAU, *Le calcul linéaire*, chap. VI, P. U. F., 1959.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur l'existence des groupes simpliciaux minimaux.* Note de M. **Joshua Leslie**, présentée par M. Paul Montel.

On donne certaines conditions pour l'existence d'une structure de groupe simplicial sur un complexe simplicial minimal.

Notations : Si X est un groupe abélien simplicial, $C^n(X;\pi)$ désigne le groupe des homomorphismes de groupes abéliens $X_n \to \pi$; $Z^n(X;\pi)$ et $B^n(X;\pi)$ sont définis à partir de $C^n(X;\pi)$ comme dans le cas classique.

Soit π un groupe abelien. Considérons la classe K_1 des extensions de $Z(\Gamma)$-modules

$$(X) \qquad o \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\eta_1} X \xrightarrow{\eta_2} I(\Gamma) \to o,$$

où Γ est un groupe simplicial $I(\Gamma)$ le noyau de l'augmentation $\varepsilon : Z(\Gamma) \to \tilde{Z}$ avec $Z(\Gamma)$ opérant canoniquement sur $I(\Gamma)$ et trivialement sur $\Gamma(\pi, n)$ [*voir* ([1]), lemme 1]; $\Gamma(\pi, n)$ désigne le groupe abélien simplicial minimal d'Eilenberg-MacLane, tel que $\pi_i(\Gamma(\pi, n)) = o$ pour $i \neq n$ et $\pi_n(\Gamma(\pi, n)) = \pi$. Soient K_2 la classe des extensions d'algèbres augmentées [*voir* ([1]), p. 295-299]:

$$(A) \qquad o \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\tilde{\eta}_1} A \xrightarrow{\tilde{\eta}_2} Z(\Gamma) \to o,$$

et K_3 la classe des extensions centrales de groupes

$$(Y) \qquad o \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\bar{\eta}_1} Y \xrightarrow{\bar{\eta}_2} \Gamma \to e.$$

Soit $\psi_1 : K_1 \to K_2$ une fonction définie comme suit : $\psi_1(X)$ est la suite exacte

$$o \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\psi_1(\eta_1)} A \xrightarrow{\psi_1(\eta_2)} Z(\Gamma) \to o,$$

où $A = X \oplus \tilde{Z}$ est muni de la multiplication

$$(X_1, Z_1)(X_2, Z_2) = \pi(i\eta_2(X_1), X_2) + Z_1 X_2 + Z_2 X_1, Z_1 Z_2),$$

et où $\pi : Z(\Gamma) \otimes_Z X \to X$ est l'homomorphisme définissant la structure de $Z(\Gamma)$-modules sur X; $i : I(\Gamma) \to Z(\Gamma)$ est l'injection. $\psi_1(\eta_1)$ est le composé de η_1 et de l'injection naturelle $X \to X \oplus \tilde{Z}$. $\psi_1(\eta_2)$ est égal à η_2 sur X et à l'identité sur $\tilde{Z}$.

On définit $\psi_2 : K_2 \to K_3$ comme suit : $\psi_2(A)$ est la suite exacte

$$o \to \Gamma(\pi, n) \xrightarrow{\psi_2(\eta_1)} Y \xrightarrow{\psi_2(\eta_2)} \Gamma \to e,$$

où

$$Y = \tilde{\eta}_2^{-1}(\Gamma), \qquad \psi_2(\tilde{\eta}_2) = \tilde{\eta}_2(Y) \qquad \text{et} \qquad \psi_2(\tilde{\eta}_1)(X) = \tilde{\eta}_1(X) + 1, \qquad X \in \Gamma(\pi, n)$$

[*voir* ([1]), p. 299-300]. On pose $\psi = \psi_2 \circ \psi_1$; ψ définit en associant à la classe d'extensions équivalentes à X la classe caractéristique de la classe d'exten-

sions équivalentes à $\psi(X)$, une application ensembliste qu'on écrit $\overline{\Phi}$: $\mathrm{Ext}_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(Z(\Gamma); \pi)$. [$\mathrm{Ext}^n_{\mathfrak{M}_K}$ désigne ici les $\mathrm{Ext}^n_{\mathfrak{M}_K}$ définis par rapport à la structure abélienne relative étudiée dans (1)]. Par ailleurs la composée γ des transformations naturelles

$$\mathrm{Hom}_{Z(\Gamma)}(X, \Gamma(\pi, n)) \xrightarrow{\gamma_1} \mathrm{Hom}_Z(X, \Gamma(\pi, n)) \xrightarrow{\gamma_2} Z^n(X; \pi)$$

définit [*voir* (2), p. 140-141] un homomorphisme

$$\Phi : \quad \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(I(\Gamma); \pi).$$

LEMME 1. — *On a* $i^\star \overline{\Phi}(\xi) = \Phi(\xi)$ *où* $i : I(\Gamma) \to Z(\Gamma)$ *est l'injection.*

Définition 1. — Un groupe simplicial est dit *localement fini* si Γ_n est fini pour tout n.

THÉORÈME 1. — *Soit p un nombre premier, et m un entier* ≥ 2 ; *si* Γ *est un groupe simplicial minimal,* $(m-1)$*- connexe, localement fini, tel que* $p\Gamma_n = e$ *pour tout n, alors*

$$\Phi : \quad \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \to H^{n+1}(I(\Gamma); \pi)$$

est un surjectif pour $n \leq 2(m-1)$.

Démonstration. — Considérons le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccccc}
\mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}_K}(Z(\Gamma) \otimes_Z I(\Gamma)^\sharp, \Gamma(\pi, n)) & \to & \mathrm{Hom}_{\mathfrak{M}_K}(\Omega, \Gamma(\pi, n)) & \to & \mathrm{Ext}^1_{\mathfrak{M}_K}(I(\Gamma), \Gamma(\pi, n)) \\
\downarrow \gamma & & \downarrow \gamma & & \downarrow \gamma \\
Z_n(Z(\Gamma) \otimes_Z I(\Gamma)^\sharp; \pi) & \to & Z^n(\Omega, \pi) & \xrightarrow{\delta} & H^n(I(\Gamma); \pi)
\end{array}$$

où les lignes sont déduites de la suite exacte

$$0 \to \Omega \to Z(\Gamma) \otimes_Z I(\Gamma)^\sharp \xrightarrow{d} I(\Gamma) \to 0, \qquad \text{où} \quad d(Z, i) = Z . d_0^{I(\Gamma)}(i).$$

Étant donné que $Z(\Gamma)$ opère trivialement sur $\Gamma(\pi, n)$, et que $\delta(X) = 0$ si $X \in B^n(\Omega, \pi)$, il suffit de démontrer que si $p : \Omega \to \Omega/I(\Gamma).\Omega$ est la projection, $p^\star : H^n(\Omega/I(\Gamma).\Omega) \to H^n(\Omega)$ est surjectif. Nous allons démontrer $H_n(I(\Gamma).\Omega) = 0$, $n \leq 2(m-1)$, ce qui entraînera que $p^\star$ est surjectif.

Nous avons

$$H_n(I(\Gamma).\Omega) \approx H_n(I(\Gamma).\Omega/I(\Gamma) \otimes_Z \Omega'), \qquad n \leq 2(m-1),$$

où Ω' est le noyau de l'application canonique $d_0^{I(\Gamma)} : I(\Gamma)_\sharp \to I(\Gamma)$, et $I(\Gamma).\Omega/I(\Gamma) \otimes_Z \Omega' \approx I(\Gamma)N$, où N est le noyau de l'application canonique $Z(\Gamma) \otimes_Z I(\Gamma) \to I(\Gamma)$.

Par ailleurs, nous avons la suite exacte

$$0 \to I(\Gamma).N \to I(\Gamma) \otimes_Z I(\Gamma) \to I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma) \to 0.$$

Considérons la filtration de $I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ donnée par $F^p(I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ = l'image de $I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ dans $I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ par $j \otimes_{Z(\Gamma)} i$, j l'injection, i l'identité.

LEMME 2. — *Sous les hypothèses du théorème 1, cette filtration est convergente* [*voir* (1), p. 321].

LEMME 3. — *Si* $j: I(\Gamma)^{p+1} \to I(\Gamma)^p$ *est l'injection et* $i: I(\Gamma) \to I(\Gamma)$ *est l'identité, alors* $j \otimes_{Z(\Gamma)} i: I(\Gamma)^{p+1} \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma) \to I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)$ *définit un isomophisme de* $H_n(I(\Gamma)^{p+1} \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ *sur* $H_n(I(\Gamma)^p \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ *pour* $n < 2m$.

D'après les lemmes 3 et 4, le premier terme $E^1_{p,q}(I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma))$ de la suite spectrale associée à cette filtration est nul pour $p + q < 2m$, et

$$H_{n-1}(I(\Gamma).\Omega) \approx H_n(I(\Gamma) \otimes_{Z(\Gamma)} I(\Gamma)) = 0 \qquad \text{pour} \quad n < 2m.$$

C. Q. F. D.

COROLLAIRE. — *Soit* Γ *un complexe simplicial minimal, localement fini,* $(m-1)$*-connexe, tel que* $\pi_q(\Gamma)$ *soit le dernier groupe d'homotopie non nul; si* $q \leq 2(m-1)$ *et* $p\Gamma_n = e$ *pour* $n < q$ (*p un nombre premier*), *alors il existe une structure de groupe simplicial sur* Γ.

(1) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton Math. Series, n° 19, Princeton University Press, 1956.

(2) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 2e série, 9, 1957.

(3) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 22.

(4) J. LESLIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 190.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégrales algébriques de l'équation de Ricatti.* Note de M. **Vincent Fonsagrive**, présentée par M. Henri Villat.

La présente Note complète sur certains points la Communication de Jules Drach publiée en 1937 sur l'intégration de l'équation de Ricatti dans un certain domaine de rationalité (1).

1. *Généralités.* — [Δ] désignant un domaine de rationalité ou corps de fonctions de la variable x (engendré par des fonctions déterminées, différentiables éventuellement plusieurs fois, et par leurs dérivées jusqu'à un certain ordre), on suppose que les coefficients d'une équation de Ricatti appartiennent à ce corps. Dans la Note citée en référence, Jules Drach a posé, et partiellement résolu, le problème de la recherche des intégrales algébriques d'une telle équation.

L'équation générale de Ricatti dont les coefficients appartiennent à [Δ] peut être amenée à la forme réduite

$$\frac{du}{dx} + u^2 = q(x), \tag{A}$$

par un nombre limité de différentiations et d'opérations rationnelles dans [Δ]. L'équation (A) et les équations

$$y'' = qy, \tag{B}$$

$$[\eta, x] = -2q, \tag{C}$$

avec $y' = dy/dx$, $y'' = dy'/dx$, $u = y'/y$ et $\eta = y_1/y_2$, rapport de deux solutions linéairement distinctes de (B), sont équivalentes (du moins sous des conditions très larges), en ce sens que la connaissance de l'intégrale générale de l'une d'elles entraîne celle des deux autres.

On recherche les solutions de (A) qui soient racines de l'équation algébrique en u, de degré n :

$$\Phi(u) = a_0 u^n + C_n^1 a_1 u^{n-1} + C_n^2 a_2 u^{n-2} + \ldots + a_n = 0,$$

irréductible dans [Δ], a_0 n'étant pas nul, et les rapports mutuels des coefficients a_i appartenant à [Δ].

Les cas $n = 1$ et $n = 2$ sont *essentiellement* singuliers, l'équation $\Phi = 0$ n'apportant pas à (A) un nombre suffisant de solutions pour assurer l'algébricité de l'intégrale générale. Mais, pour $n \geq 3$, l'intégrale générale est algébrique, et il en est de même pour (B) et (C).

Le résultat essentiel donné par Jules Drach est que la condition $\Sigma(\Phi) \equiv 0$, où Σ désigne le covariant

$$n(n-1)\Phi\Phi^{\text{IV}} - 4(n-1)(n-3)\Phi'\Phi''' + 3(n-2)(n-3)\Phi''^2$$

limite les valeurs possibles de n à 3, 4, 6 ou 12.

Une première question se pose : La condition $\Sigma \equiv 0$ est-elle nécessaire ou simplement suffisante ? Or, pour $n = 3$ elle est identiquement vérifiée;

pour $n = 4$, elle n'est pas nécessaire, comme on le verra au paragraphe 3 ci-après. Pour $n > 4$, il ne semble pas qu'elle le soit, mais la question n'est pas parfaitement élucidée.

Jules Drach donne une seconde condition qui paraît découler de l'identité $\Sigma(\Phi) \equiv 0$: la nullité du coefficient a_1. Or, il ne semble pas que cette condition supplémentaire s'impose. Les considérations ci-après (§ 2) permettent d'étayer ces observations. Le paragraphe 3 est consacré à la résolution de l'équation (A) pour $n = 3$ et $n = 4$.

2. *Formes diverses de l'intégrale générale et identités entre invariants et covariants de* Φ. — H désignant le hessien de Φ et Ω, Ω_1 les jacobiens $[D(\Phi, H)]/[D(u, v)]$, $[D(\Phi, \Omega)]/[D(u, v)]$ (v, variable d'homogénéité), le covariant de degré $6(n-2)$: $\mathcal{C}_\Gamma = \Omega^2 - \Gamma H^3$, dépendant de la constante arbitraire Γ, fournit une expression de l'intégrale générale de (A) : $\mathcal{C}_\Gamma = 0$.

Cette propriété est générale : les racines de tout covariant de Φ (qui ne soit pas identiquement nul en vertu de conditions imposées à Φ) sont solutions de (A) et — en particulier — celles de $\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = \Omega_1 - \Gamma_1 H^2$, de degré $4(n-2)$.

$\mathcal{C}_\Gamma = 0$ et $\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = 0$ fournissent donc deux expressions de l'intégrale générale de (A), à moins que les racines $u(x)$ de $\mathcal{C}'_{\Gamma_1}$ soient indépendantes de la constante Γ_1 [elles sont, dans ce cas, solutions particulières de (A)].

Or, pour $\Gamma_1 = a = -[6(n-2)^2]/(n-1)$, on a

$$\mathcal{C}_1 \equiv \mathcal{C} + b\Phi\cdot\Sigma\left(b + \frac{n^2}{n-1}\right).$$

Dans cette identité u et les a_i peuvent être considérés comme des variables indépendantes. Si donc Σ est identiquement nul, seule subsiste l'expression $\mathcal{C}_\Gamma = 0$ de l'intégrale générale, et l'on a $n = 3$, 4, 6 ou 12. Mais, pour $n = 4$, tout au moins, la condition $\Sigma \equiv 0$ n'est pas nécessaire, les deux formes de l'intégrale générale $\mathcal{C}_\Gamma = 0$, $\mathcal{C}'_{\Gamma_1} = 0$ pouvant — en effet — coexister.

L'identité, de caractère purement algébrique (vérifiée quels que soient u et les a_i) : $\Omega^2 \equiv \alpha H^3 + \beta\Phi^3 + \gamma\Phi^2 H$ où $\alpha = -16/3$, et où β et γ désignent respectivement le second et le premier invariant principal de Φ (affectés de coefficients numériques appropriés), et l'identité qui s'en déduit immédiatement $2\Omega_1 = 3\alpha H^2 + \gamma\Phi^2$, assurent — en effet — la compatibilité des deux formes ci-dessus de l'intégrale générale, pourvu que le rapport γ^3/β^2 soit constant. Cette condition traduit la constance du birapport des quatre racines de $\Phi(u) = 0$.

3. ***Résolution de l'équation* (A) *pour* $n = 3$ *et* $n = 4$:**

Pour $n = 3$, et

$$\Phi(u) = u^3 + 3a_1u^2 + 3a_2u + a_3 = (u + a_1)^3 + 3b_2(u + a_1) + b_3$$

on trouve, $\chi(x)$ désignant un élément quelconque de $[\Delta]$:

$$a_1 = -\frac{1}{2}\frac{\chi''}{\chi'} + \frac{1}{12}\frac{\chi'}{\chi}\frac{9\chi - 4}{\chi - 1}; \qquad 36b_2 = \frac{\chi'^2}{\chi(\chi-1)^2}; \qquad 108b_3 = \frac{\chi'^3}{\chi^2(\chi-1)^2};$$

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{1}{\overline{12}^2}\frac{\chi'^2(27\chi^2 - 32\chi + 32)}{[\chi(\chi-1)]^2}.$$

L'intégrale générale de (A) est donc

$$u = -\frac{1}{2}\frac{\chi''}{\chi'} + \frac{\chi'}{3(\chi-1)}\left[\frac{5}{4} - w\right] + \frac{\chi'}{3\chi}[1+w],$$

w étant racine de l'équation $4w^3 - \chi(3w - 1) = 0$, irréductible dans $[\Delta]$ pourvu que χ ne soit pas de la forme $4\xi^3/3\xi - 1$, avec ξ rationnel dans $[\Delta]$.

Pour $a_1 = 0$, on trouve pour q une intégrale elliptique dont l'invariant g_2 est nul, résultat donné par Jules Drach.

Pour $n = 4$, et

$$\Phi(u) = u^4 + 4a_1u^3 + 6a_2u^2 + 4a_3u + a_4 = (u + a_1)^4 + 6b_2(u + a_1) + 4b_3u + b_4,$$

on trouve de même

$$4a_1 = \frac{\psi'}{\psi}; \qquad b_2 = -\chi\psi; \qquad 2b_3 = \chi'\psi; \qquad b_4 = -\psi^2(3\chi^2 - g_2);$$

avec

$$4\psi = \frac{\chi'^2}{4\chi^3 - g_2\chi - g_3};$$

où g_2 et g_3 désignent deux constantes arbitraires et $\chi(x)$ un élément quelconque de $[\Delta]$. L'irréductibilité de Φ est assurée par $g_2^3 \neq 27\,g_3^2$, et $\sqrt{\psi(\chi - \gamma_i)}$ non rationnel dans $[\Delta]$, γ_i désignant l'une des racines de

$$4\gamma^3 - g_2\gamma - g_3 = 0.$$

$q(x)$ est de la forme

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{3}{16}\frac{\chi'^2(12g_2\chi^2 + 36g_3\chi + g_2^2)}{(4\chi^3 - g_2\chi - g_3)^2}.$$

Ainsi, l'équation en u :

$$\theta^2(u + a_1)^4 - 6\theta x(u + a_1)^2 + 2\theta(u + a_1) - 3(x^2 - 4\lambda) = 0,$$

où θ désigne le trinome en x :

$$\theta = 16(x^3 + 3\lambda x + \mu) \qquad (4\lambda^3 + \mu^2 \neq 0)$$

et $a_1 = -\theta'/4\theta$, est irréductible dans le corps des fonctions rationnelles de x.

Ses racines sont solutions de l'équation

$$\text{(A)} \qquad \frac{du}{dx} + u^2 = \frac{27}{16}\,\frac{\lambda x^2 + \mu x - \lambda^2}{(x^3 + 3\lambda x + \mu)^2}.$$

Pour $\psi = \text{Cte}$ $(a_1 = 0)$, χ est une intégrale elliptique dont les invariants g_2 et g_3 sont quelconques $(g_2^3 \neq 27\,g_3^2)$. $q(x)$ est également une intégrale elliptique dont les invariants peuvent être quelconques.

Dans le cas général, une transformation homographique sur χ, élément quelconque de $[\Delta]$ permet de mettre $q(x)$ sous la forme

$$q = -\frac{1}{2}[\chi, x] - \frac{3}{16}\frac{\chi'^2(\chi^2 - \chi + 1)}{[\chi(\chi - 1)]^2}.$$

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 700.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions plurisousharmoniques au voisinage du sous-espace réel.* Note (*) de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Paul Montel.

On précise le comportement au voisinage du sous-espace réel R^p des fonctions plurisousharmoniques et des enveloppes supérieures de familles bornées de telles fonctions; application à un problème concernant les fonctions analytiques de variables réelles.

1. On désigne par Δ un domaine de l'espace C^p des variables complexes $X_k = x_k + iy_k$, $1 \leq k \leq p$, et l'on suppose que Δ coupe l'espace réel R^p ($y_k = 0$), selon un domaine D non vide. Soit $v_i(X)$, une famille localement bornée supérieurement de fonctions plurisousharmoniques dans Δ; pour $\varpi = \sup_i v_i$, on note $\varpi^\star$ la plus petite majorante semi-continue supérieurement de ϖ (régularisée supérieure) : elle est plurisousharmonique [1]. La théorie du potentiel dans $R^{2p} = C^p$ montre que l'ensemble $\mathcal{E}(\varpi < \varpi^\star)$ est de R^{2p}-capacité nulle, mais cette propriété est tout à fait insuffisante, le sous-espace réel R^p de C^p étant lui-même de R^{2p}-capacité nulle. On a :

Théorème 1. — *L'ensemble $\mathcal{E}(\varpi < \varpi^\star)$ est dans Δ la réunion de p ensembles γ_{1k} où chaque γ_{1k} est de R^{2p}-capacité nulle et est coupé par les parallèles $C^1(X_k)$ aux axes complexes selon des ensembles de R^2-capacité nulle.*

Cette propriété est de plus invariante par les homéomorphismes analytiques complexes.

Le passage $\varpi \to \varpi^\star$ peut être fait en « régularisant » successivement par rapport à $X_1, \ldots, X_p$, c'est-à-dire en construisant $\varpi_0 = \varpi$, ϖ_1, ϖ_2, ..., $\varpi_p = \varpi^\star$, où l'on a

$$\varpi_q(X_1, \ldots, X_q, \ldots, X_p) = \limsup \varpi_{q-1}(X_1, \ldots, X_{q-1}, X_q + \zeta_q, X_{q+1}, \ldots, X_p)$$

pour $\zeta_q \to 0$, $\zeta_q \in e_q$, e_q étant non effilé à l'origine $X_q = 0$, au sens de la théorie du potentiel dans R^2.

Si l'on appelle S le produit d'arcs analytiques réels $l_1 \times l_2 \times \ldots \times l_p$, l_k étant défini dans $C^1(X_k)$ par $X_k = F_k(t)$, t réel, F analytique, $F' \neq 0$ sur l_k, l'ensemble $\mathcal{E}(\varpi < \varpi^\star)$ est de mesure nulle sur la variété S munie de la mesure $dt_1 \ldots dt_p$. En particulier, il est de mesure nulle sur les arêtes des polyèdres analytiques, et de R^p-mesure nulle sur l'espace réel R^p.

Plus généralement, complétons une famille F_Δ de fonctions plurisousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine Δ, où $D = \Delta \cap R^p$ est non vide, en adjoignant : 1° les enveloppes supérieures des sous-familles de F_Δ; 2° les limites de suites décroissantes. Ces opérations ne font pas sortir d'une classe M de fonctions ϖ qui (la constante $-\infty$ mise à part) possèdent les propriétés suivantes :

a. la restriction de ϖ à une droite complexe est quasi-sousharmonique (ou $-\infty$);

b. w ne diffère d'une fonction plurisousharmonique $w^\star$ que sur un ensemble de R^{2p}-capacité nulle, où l'on a $w < w^\star$. On a

$$\mathcal{E}(w < w^\star) = \sum_1^p \eta_k,$$

où les η_k sont du type indiqué plus haut; $\mathcal{E}(w < w^\star)$ est de mesure nulle sur les variétés S, ce qui entraîne la *mesurabilité* et la sommabilité de w sur les variétés S; en particulier, la restriction $w(x)$ à R^p est localement R^p-sommable.

A ces propriétés s'ajoutent celles qu'on obtient en exprimant leur invariance par les homéomorphismes analytiques complexes.

2. On sait que, pour une suite v_n de fonctions sousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine Δ, une condition lim sup. $v_n \leq g$ où g est continue sur Δ, entraîne, sur tout compact $K \subset \Delta$, une majoration uniforme $v_n \leq g + \varepsilon$, pour $n > N(\varepsilon, K)$. Dans le cas plurisousharmonique, on a la propriété plus précise :

Théorème 2. — *Soit $v_n(X)$, une suite de fonctions plurisousharmoniques localement bornée supérieurement dans un domaine Δ de C^p, où $D = \Delta \cap R^p$ est un domaine non vide; si $G(X)$ est une fonction continue sur Δ, dont la restriction $g(x)$ à R^p vérifie* lim sup $v_n(x) \leq g(x)$ *sur* D, *alors, pour tout compact* $K \subset D$, *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe un domaine* Δ' *(de la topologie* C^p*), avec* $K \subset \Delta' \subset \Delta$, *et un indice* N, *tels qu'on ait*

$$v_n(X) \leq g(X) + \varepsilon.$$

pour tout $X \in \Delta'$ *et tout* $n > N$.

L'énoncé s'étend aux fonctions v_n de la classe M définie plus haut.

3. On dira qu'un ensemble de fonctions $f(x) = f(x_1, \ldots, x_p)$, analytiques des x_k réels dans un domaine D de R^p est une classe $(\mathcal{L}, D)$ si :

a. tout point $x \in D$ est centre d'un polycercle dans le complexifié C^p, soit $P(x, r) = \mathcal{E}[|X_k - x_k| < r]$, $r > 0$, toute $f \in (\mathcal{L}, D)$ étant holomorphe dans la réunion $\Omega(D)$ des $P(x, r)$, $x \in D$;

b. Si f_1 et f_2 appartiennent à $(\mathcal{L}, D)$, $a(f_2 - f_1) \in (\mathcal{L}, D)$ pour toute constante a complexe;

c. à tout compact $\Gamma \subset \Omega(D)$, correspond un compact $G \subset D$ et un nombre $C_\Gamma > 0$, tels qu'on ait, pour toute $f \in (\mathcal{L}, D)$ et tout $X \in \Gamma$:

$$|f(X)| \leq C_\Gamma \sup_{x' \in G} |f(x')|.$$

La correspondance $\Gamma \rightarrow G$ est continue au voisinage de l'identité $G \rightarrow G$: à tout voisinage U (dans la topologie R^p) du compact $G \subset D$, correspond un voisinage U' de G (dans C^p), avec $U' \subset \Omega(D)$, tel que tout $\Gamma' \subset U'$ ait son associé G' contenu dans U.

Soit $f(x_1, \ldots x_p, u_1, \ldots u_q) = f(x, u)$ une fonction définie dans le domaine produit $D_x \times D_u$. En application du théorème 2, on a :

THÉORÈME 3. *Si les fonctions $f_u(x)$, restrictions de $f(x, u)$ à u constant appartiennent à une classe $(\mathcal{C}, D_x)$, si, d'autre part, les restrictions $f_x(u)$ appartiennent à une classe $(\mathcal{C}', D_u)$, alors $f(x, u)$ est analytique de l'ensemble des $p + q$ variables (x, u).*

Les solutions d'équations aux dérivés partielles admettant une représentation intégrale à noyau holomorphe à partir des valeurs frontières appartiennent à des classes $(\mathcal{C}, D)$. Exemple : $f(x, u)$ séparément harmonique de x et u est harmonique de (x, u) sans autre hypothèse.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(¹) *Cf.* P. LELONG, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 62, 1945, p. 334.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Prolongement de Riemann concernant les classes de cohomologie.* Note de M. **Günter Scheja**, présentée par M. Paul Montel.

La présente Note donne une extension d'un théorème classique de prolongement de Riemann concernant les fonctions holomorphes à des classes de cohomologie. On en déduit de nouvelles démonstrations de théorèmes connus dans l'analyse complexe, en particulier au sujet du prolongement des distributions de Cousin et des points normaux des ensembles analytiques.

1. Soient X une variété complexe et $\mathfrak{O}$ son faisceau structural. Soit A un ensemble analytiquement maigre dans X de codimension complexe $\{\geq m_x\}$. (Ceci signifie que A est fermé et que tout point $x \in \mathrm{A}$ possède un voisinage dans lequel A est contenu dans un ensemble analytique de codimension $m_x \geq 1$.)

Supposons que $m_x \geq 2$ en tout point $x \in \mathrm{A}$. Alors, d'après un théorème classique de Riemann, toutes les fonctions holomorphes dans X — A se prolongent holomorphiquement à X d'une manière unique. Dans le langage cohomologique, ceci veut dire : l'application naturelle de restriction $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, \mathfrak{O}) \to \mathrm{H}^0(\mathrm{X}-\mathrm{A}, \mathfrak{O})$ est bijective. Cela fait voir comment le prolongement de Riemann peut être généralisé.

Pour le prolongement des groupes de cohomologie $\mathrm{H}^p(\mathrm{X}-\mathrm{A}, \mathcal{F})$ à valeurs dans un faisceau analytique cohérent quelconque $\mathcal{F}$ de base X, on utilise la notion de dimension homologique $hd(\mathcal{F}_x)$ du module ponctuel $\mathcal{F}_x$ de $\mathcal{F}$ en $x \in \mathrm{X}$ relatif à l'anneau $\mathfrak{O}_x$; $hd(\mathcal{F}_x)$ est le nombre le plus petit d pour lequel il y a une suite exacte

$$0 \to \mathfrak{O}_x^{q_d} \to \ldots \to \mathfrak{O}_x^{q_0} \to \mathcal{F}_x \to 0$$

de $\mathfrak{O}_x$-homomorphismes.

Théorème. — *Soient* X *une variété complexe,* A *un ensemble analytiquement maigre dans* X *de codimension* $\{\geq m_x\}$ *et* $\mathcal{F}$ *un faisceau analytique cohérent de base* X. *Alors, l'application de restriction*

$$\mathrm{H}^p(\mathrm{X}, \mathcal{F}) \to \mathrm{H}^p(\mathrm{X}-\mathrm{A}, \mathcal{F})$$

est bijective, si pour tout $x \in \mathrm{A}$ *on a*

$$p \leq m_x - hd(\mathcal{F}_x) - 2,$$

et injective, si pour tout $x \in \mathrm{A}$ *on a*

$$p \leq m_x - hd(\mathcal{F}_x) - 1 \quad (^1).$$

En plus, il y a des théorèmes de continuité pour les éléments de $\mathrm{H}^p(\mathrm{X}-\mathrm{A}, \mathcal{F})$, si pour tout $x \in \mathrm{A}$ on a $p \leq m_x - hd(\mathcal{F}_x) - 1$. D'où résulte la possibilité de trouver les domaines d'existence des classes de cohomologie.

Les démonstrations utilisent un lemme de Leray généralisé et la théorie générale des faisceaux analytiques d'après H. Cartan et J.-P. Serre (2); ensuite on emploie localement la séparation de Laurent. Cette méthode généralise la démonstration de H. Cartan du fait que le premier théorème de Cousin est toujours vrai pour le domaine $\mathbf{C}^3 - \{(0, 0, 0)\}$ (3).

2. Signalons quelques applications directes du prolongement généralisé de Riemann à la résolution de problèmes connus dans l'analyse complexe.

On voit tout de suite qu'une distribution de Cousin de première espèce se prolonge au-delà d'un ensemble analytiquement maigre de codimension ≧ 2 si et seulement si l'élément correspondant de $H^1(X - A, \mathfrak{O})$ se prolonge. D'où les théorèmes suivants de W. Rothstein (4) : Une distribution de Cousin de première espèce se prolonge toujours au-delà d'un ensemble analytiquement maigre de codimension ≧ 3. Une distribution de Cousin de première espèce se prolonge au-delà d'un ensemble analytique irréductible A de codimension 2, si elle se prolonge au voisinage d'un point au moins de A. Ces théorèmes sont les mêmes pour les distributions de Cousin de seconde espèce.

En outre, on obtient une démonstration directe du lemme suivant de W. Rothstein (5) et K. Oka (6) : Soit A un ensemble analytique de pure codimension 1 dans un domaine de $\mathbf{C}^n$, supposé normal en tous ses points à l'extérieur d'un ensemble analytiquement maigre de codimension ≧ 3; alors A est normal en tous ses points. En effet, il reste à démontrer que les sections locales du faisceau $\mathfrak{O}/\mathcal{I}$, où $\mathcal{I}$ désigne le faisceau des idéaux ponctuels de A, se prolongent au-delà de B; c'est possible à cause de $hd(\mathfrak{O}/\mathcal{I}) \equiv 1$ dans A. Le lemme est généralisé d'une manière naturelle par le théorème de continuité cité ci-dessus.

D'après les recherches récentes de W. Thimm (7) et Sh. Abhyankar (8) sur les points normaux des ensembles analytiques d'une plus grande codimension, le lemme d'Oka-Rothstein reste valable en des points x où l'idéal ponctuel $\mathcal{I}_x$ est parfait, comme c'est le cas quand $\mathcal{I}_x$ possède des générateurs en nombre m_x (par exemple m_x désigne la codimension en x de l'ensemble analytique en question). Ceci résulte aussitôt du théorème énoncé, parce que l'idéal $\mathcal{I}_x$ est parfait si et seulement si $hd(\mathfrak{O}/\mathcal{I}_x) = m_x$.

(1) En mettant codh$(\mathcal{I})$-dim(A) pour $m - hd(\mathcal{I})$, ce théorème se traduit aux espaces analytiques.

(2) H. Cartan, *Variétés analytiques complexes et cohomologie*, Colloque de Bruxelles, 1953, p. 41-55.

(3) H. Cartan, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 558.

(4) W. Rothstein, *Math. Ann.*, 121, 1950, p. 340-355, et 124, 1952, p. 303-308.

(5) *Loc. cit.* (4), p. 342 et 304.

(6) K. Oka, *J. Math. Soc. Jap.*, 3, 1951, p. 204-214 et 259-278; *voir* p. 261.

(7) W. Thimm, *Math. Ann.*, 139, 1959, p. 95-114; *voir* Satz 9 et Satz 9 *a*.

(8) Sh. Abhyankar, *Math. Ann.*, 141, 1960, p. 171-192; *voir* (12.3).

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur le problème de Dirichlet pour l'équation elliptique réduite la plus générale, à second membre analytique.* Note (*) de M. **René Gouyon**, transmise par M. Henri Villat.

Nous complétons ici notre précédente Note (¹), dont nous reprenons les notations : pour ($|\lambda| < 1/K_1$), rayon de validité des solutions de l'équation intégrale (S'_λ), on a $f \in \mathcal{H}$, en sorte que le problème de Dirichlet (S_λ) est également résolu *dans ce même rayon.*

Pour toute fonction F de M, nous poserons

$$\partial_\nu F = \frac{F(M') - F(M)}{(MM')^\nu} \qquad \text{pour } (M, M') \in D \times D$$

et, si F est, en outre, fonction de P :

$$H_\nu F = \iint_{\mathcal{D}} |\partial_\nu F| \, d\sigma.$$

Lemme I. — *Pour tout* $\nu \leq 1$, $H_\nu G$ *est borné.*

On vérifie dans le cas (auquel ramène une représentation conforme) d'un domaine D circulaire, soit $OM \leq R$: partant de

$$G = \operatorname{Log} \frac{OP.MQ}{R.MP},$$

où Q est le conjugué de P (d'où $MP \leq MQ$), on a

$$|\partial_1 G| \leq \frac{1}{MM'}\left(\left|\operatorname{Log}\frac{PM'}{PM}\right| + \left|\operatorname{Log}\frac{QM'}{QM}\right|\right) \leq \sup\left(\frac{1}{PM}, \frac{1}{PM'}\right)$$
$$+ \sup\left(\frac{1}{QM}, \frac{1}{QM'}\right) \leq \frac{2}{PM} + \frac{2}{PM'},$$

d'où

$$H_1 G = 2\iint_{\mathcal{D}} \frac{d\sigma}{PM} + 2\iint_{\mathcal{D}} \frac{d\sigma}{PM'} < 16\pi R.$$

Lemme II. — *Pour tout* $\nu < 1$ (*strictement*), $H_\nu G'_x$ *et* $H_\nu G'_y$ *sont bornés.*

Posons, en effet, dans le cas circulaire,

$$M = (x, y), \qquad M' = (x', y'), \qquad P = (\xi, \eta), \qquad Q = (\xi_1, \eta_1).$$

On a

$$G'_x = U_P(M) - U_Q(M), \qquad \text{avec} \quad U_P(M) = \frac{\xi - x}{MP^2}, \qquad \text{d'où} \quad |\partial_\nu G'_x| \leq |\partial_\nu U_P| + |\partial_\nu U_Q|.$$

Posons

$$x' = x + h\cos\lambda;\; y' = y + h\sin\lambda;\; \xi = x + r\cos\theta;\; \eta = y + r\sin\theta.$$

Il vient (avec $\nu = 1 - \alpha$)

$$|\partial_1 U_P| = \frac{|r\cos(2\theta - \lambda) - h\cos\theta|}{PM.PM'^2}, \qquad \text{d'où} \quad |\partial_\nu U_P| \leq \frac{h^\alpha}{PM.PM'}; \qquad |\partial_\nu U_Q| \leq \frac{h^\alpha}{QM.QM'}$$

et par suite :

$$H_\nu G'_y < 2h^\alpha \iint_{\varpi} \frac{d\sigma}{PM.PM'}.$$

Or, explicitement (ρ étant le maximum de r sur le rayon d'angle polaire $\theta = \lambda + \varphi$) :

$$\iint \frac{d\sigma}{PM.PM'} = 2\int_0^{\pi} F(\varphi)\, d\varphi$$

avec, pour $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$:

$$F(\varphi) = \int_0^{\rho} \frac{dr}{\sqrt{r^2 + h^2 - 2rh\cos\varphi}}$$

$$= \text{Log}\,\frac{\rho - h\cos\varphi + \sqrt{\rho^2 + h^2 - 2\rho h \cos\varphi}}{h(1-\cos\varphi)} < \text{Log}\,\frac{4R}{h(1-\cos\varphi)}$$

Il s'ensuit

$$H_\nu G'_x < 4h^\alpha\left(\pi\,\text{Log}\,\frac{R}{h} + \text{Cte}\right), \quad \text{évidemment borné.}$$

Corollaire I. — *Adoptons désormais la constante* ν *de l'hypothèse* $\delta_\nu \alpha_{ijk}| < \omega$ *(constante positive) et posons*

$$\sup_{\varpi}(H_\nu G) = \frac{2\pi d_1}{\varphi(a, b, c)}; \qquad \sup_{\varpi}(H_\nu G'_x) = \frac{2\pi d_2}{\varphi(a, b, c)}; \qquad \sup_{\varpi}(H_\nu G'_y) = \frac{2\pi d_3}{\varphi(a, b, c)}.$$

Il s'ensuit, puisque $|\Phi_n| < \mu_n \varphi\,(a, b, c)$:

$$|\delta_\nu U_{n+1}| < d_1 \mu_n; \qquad |\delta_\nu (U_{n+1})'_x| < d_2 \mu_n; \qquad |\delta_\nu (U_{n+1})'_y| < d_3 \mu_n.$$

Plus commodément, pour $n \geqq 2$:

$$|\delta_\nu U_n| < e_1 \mu_n; \qquad |\delta_\nu (U_n)'_x| < e_2 \mu_n; \qquad |\delta (U_n)'_y| < e_3 \mu_n,$$

e_1, e_2, e_3 étant de nouvelles constantes. On peut les choisir de façon que ces majorations subsistent pour $n = 1$ (puisque, comme les U_{n+1} et leurs dérivées premières, U_1 et ses dérivées premières sont lipschitziens et, *a fortiori*, höldériens d'ordre ν). Il s'ensuit :

$$\delta_\nu S_I^i(U)| < i e_1 a^{i-1} \mu_I; \qquad |\delta_\nu S_J^j(U'_x)| < j e_2 b^{j-1} \mu_J; \qquad |\delta_\nu S_K^k(U'_y)| < k e_3 c^{k-1} \mu_K)$$

d'où

$$|\delta_\nu \sigma_n^{ijk}| < \left(\frac{ie_1}{a} + \frac{je_2}{b} + \frac{ke_3}{c}\right) a^i b^j c^k \mu_n < n\beta\, a^i b^j c^k \mu_n,$$

avec

$$\beta = \sup\left(\frac{e_1}{a}, \frac{e_2}{b}, \frac{e_3}{c}\right).$$

Joignant l'hypothèse $|\delta_\nu \alpha_{ijk}| < \omega$, on a donc

$$|\delta_\nu(\alpha_{ijk}\sigma_n^{ijk})| < \mu_n a^i b^j c^k (n\beta \sup_{\mathcal{B}} |\alpha_{ijk}| + \omega),$$

d'où, en posant $A = (1 + a)(1 + b)(1 + c)$:

$$|\delta_\nu \Phi_n| < \mu_n [n\beta\varphi(a, b, c) + \omega A^n].$$

Il en résulte finalement, au moins pour n assez grand (soit $n > \mathrm{N}$) une majoration de la forme

$$|\Phi_n(\mathrm{M}') - \Phi_n(\mathrm{M})| < \mathrm{B}^n \mu_n(\mathrm{MM}')^\nu, \qquad \text{avec} \quad \mathrm{B} = \mathrm{Cte} > \mathrm{A}.$$

Corollaire II. — *Combinant à*

$$|\Phi_n| < \mu_n \varphi(a, b, c), \qquad \text{d'où} \qquad |\Phi_n(\mathrm{M}') - \Phi_n(\mathrm{M})| < \gamma \mu_n, \qquad \text{avec} \quad \gamma = 2\varphi(a, b, c),$$

on a donc, pour $n > \mathrm{N}$ *et pour toute constante* α *telle que* $0 < \alpha < 1$,

$$|\Phi_n(\mathrm{M}') - \Phi_n(\mathrm{M})| < \gamma^{1-\alpha} \mathrm{B}^{n\alpha} \mu_n(\mathrm{MM}')^{\nu\alpha}.$$

Posons

$$f(\mathrm{M}) = \mathrm{S}_\mathrm{N}(\mathrm{M}) + \mathrm{R}_\mathrm{N}(\mathrm{M}), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{S}_\mathrm{N} = \sum_{n \leq \mathrm{N}} \lambda^n \Phi_n; \quad \mathrm{R}_n = \sum_{n > \mathrm{N}} \lambda^n \Phi_n.$$

Il vient

$$|\delta_{\nu\alpha} \mathrm{R}_\mathrm{N}| < \sum_{n \leq \mathrm{N}} \gamma^{1-\alpha} |\lambda|^n \mathrm{B}^{n\alpha} \mu_n,$$

qui, pour tout λ tel que $|\lambda| \mathrm{K}_1 < 1$, converge pour α suffisamment petit : il suffit de faire $|\lambda| \mathrm{K}_1 \mathrm{B}^\alpha < 1$.

Alors, R_N et S_N étant höldériens d'ordres $\nu\alpha$ et ν, f est höldérien d'ordre $\nu\alpha$: la proposition est établie.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Gouyon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2645.

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Une méthode nouvelle pour la détermination des valeurs et vecteurs propres d'une matrice.* Note de Mme **Monique Ghinea** et M. **Daniel Pham**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un travail non encore publié l'un des auteurs [1] examine quelques procédés généraux d'itération applicables aux équations algébriques, transcendantes, matricielles, etc. [2].

Nous présentons aujourd'hui un point particulier de ce travail concernant le problème des valeurs propres d'une matrice.

On sait que les méthodes d'itération directe (méthode de la dominante par exemple) n'ont qu'une convergence linéaire, les procédés d'accélération comme celui d'Aitken ne pouvant s'appliquer que lorsqu'on est assez près de la racine. D'autre part les méthodes qui consistent à déterminer le polynome caractéristique (méthodes de Leverrier, Givens, Hessenberg, Lanczos, Samuelson, etc.) exigent souvent des calculs préparatoires pénibles et ne donnent pas toujours les vecteurs propres en même temps que les racines caractéristiques.

La méthode que nous décrivons présente les particularités suivantes :

1° L'équation des valeurs propres est obtenue sous une forme rationnelle très condensée et immédiate à former et pour laquelle les procédés normaux d'itération s'appliquent. En particulier on calculera ces valeurs propres en employant l'itération de Newton-Raphson, les itérations d'ordre supérieur ne semblent pas offrir d'avantages.

2° Dans le calcul de la suite d'itérés $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_p, \ldots$ pour déterminer la valeur propre λ, on obtient au stade du calcul de λ_p une valeur approchée du vecteur propre au stade de λ_{p-1}.

3° Une fois déterminée une valeur propre λ, les autres valeurs propres sont celles d'une matrice d'ordre $n-1$ immédiate à former. La méthode de déflation ainsi mise en évidence semble présenter des avantages sur la méthode bien connue de Wielandt et surtout sur celle de Hotelling.

Écrivons A sous la forme d'une matrice généralisée :

$$\mathrm{A} = \begin{pmatrix} a & w \\ v & \mathrm{B} \end{pmatrix}, \qquad \text{où} \quad a = a_1^1.$$

Si λ désigne une valeur propre et $(x^1, x^2, \ldots, x^n)' = \begin{pmatrix} x \\ \mathrm{X} \end{pmatrix}$ désigne le vecteur propre correspondant, on a immédiatement le système

$$(1) \qquad (a-\lambda)x + w\mathrm{X} = 0, \qquad vx + (\mathrm{B}-\lambda\mathrm{I})\mathrm{X} = 0.$$

La discussion de ce système est aisée. On aboutit aux conclusions suivantes :

1° *La racine caractéristique λ de* A *n'est pas racine caractéristique de* B. —

L'élimination de X donne

$$[\lambda - a + w(B - \lambda I)^{-1}v]x = 0$$

et comme la seconde équation du système (1) exige $x \neq 0$ (sans quoi on aurait aussi $X = 0$) on en tire

$$f(\lambda) = \lambda - a + w(B - \lambda I)^{-1}v = 0. \tag{2}$$

On vérifie sans peine que $D(B - \lambda I) f(\lambda)$ où $D(M)$ représente le déterminant de la matrice M, n'est autre que le polynome caractéristique de A.

L'équation (2) donne donc toutes les racines caractéristiques de A non racines caractéristiques de B.

Cette équation peut se résoudre par les méthodes normales d'itération, par exemple au moyen de l'itération de Newton-Raphson :

$$\Phi(\lambda) = \lambda - \frac{f(\lambda)}{f'(\lambda)}, \qquad \text{avec} \quad f'(\lambda) = 1 + w(B - \lambda I)^{-2}v. \tag{3}$$

2° *La racine caractéristique de* A *est aussi racine caractéristique de* B. — La seconde équation du système (1) exige que

$$r(B - \lambda I) = r[vx, (B - \lambda I)],$$

où $r(M)$ désigne le rang de la matrice M.

De deux choses l'une : ou $x = 0$ et la compatibilité du système (1) exige

$$r(B - \lambda I) = r\begin{pmatrix} w \\ B - \lambda I \end{pmatrix} \leq n - 2$$

ou $x \neq 0$ et l'on doit avoir

$$r(B - \lambda_0 I) = r[v, (B - \lambda I)].$$

Pratiquement, si l'on veut explorer les racines caractéristiques communes aux matrices A et B on commence par déterminer une racine caractéristique λ_0 de B et l'on vérifie si l'une des deux conditions :

$$r(B - \lambda_0 I) = r\begin{pmatrix} w \\ B - \lambda_0 I \end{pmatrix},$$
$$r(B - \lambda_0 I) = r[v, (B - \lambda_0 I)]$$

est réalisée; dans l'affirmative on résout le système (1). Si ce système donne un vecteur $\begin{pmatrix} x \\ X \end{pmatrix}$ non trivial λ_0 est racine caractéristique de A.

Pour calculer $\Phi(\lambda_{p-1}) = \lambda_p$ on doit inverser la matrice $(B - \lambda_{p-1} I)$ et calculer $(B - \lambda_{p-1} I)^{-1} v$ qui fournit $X_{p-1} (x = -1)$.

Si la valeur de départ, disons λ_0, est assez proche de la racine on a seulement à inverser $(B - \lambda_0 I)$, les inverses des suivantes $(B - \lambda_1 I)$, $(B - \lambda_2 I)$, ... peuvent se calculer par des procédés d'itération ordinaires, car si $C_0 = (B - \lambda_0 I)^{-1}$ est connu et si l'on pose $\lambda_1 - \lambda_0 = \varepsilon$,

$$C_1 = (B - \lambda_1 I)^{-1} = (B - \lambda_0 I - \varepsilon I)^{-1} = (I - \varepsilon C_0)^{-1} C_0 = C_0 + \varepsilon C_0^2 + \varepsilon^2 C_0^3 + \ldots.$$

La série converge si les racines caractéristiques de C_0 sont en module moindres que $1/\varepsilon$ ce qui est réalisé dès que ε est suffisamment petit.

L'équation (2) donc l'itération (3) semble inapplicable si la racine λ à calculer est très proche d'une racine caractéristique de B car alors la seconde équation du système (1) est mal conditionnée.

Si un tel cas se présente il suffit d'échanger les lignes i et j puis les colonnes i et j de la matrice A, la nouvelle matrice B n'aura pas, en général de racines voisines de λ et la méthode est encore applicable.

Pour calculer les autres racines caractéristiques, une fois λ déterminé, on peut toujours supposer que la première composante du vecteur caractéristique correspondant est égale à -1, quitte à bouleverser l'ordre des lignes et des colonnes de la matrice A.

Les équations (1) s'interprètent facilement à l'aide des opérations élémentaires :

On multiplie les colonnes 2, 3, ..., n de A respectivement par $-x^2$, $-x^3$, ..., $-x^n$, puis on les ajoute à la première; on ajoute ensuite aux lignes 2, 3, ..., n de la matrice obtenue le produit de la première respectivement par x^2, x^3, ..., x^n; on annule alors les 2e, 3e, ..., $n^{\text{ième}}$ éléments de la première colonne de la dernière matrice : la première équation du système (1) dans laquelle on fait $x = -1$ exprime le fait que le premier élément de la première colonne est une valeur propre; la deuxième équation matricielle du système (1) où $x = -1$ exprime le fait que les autres éléments de la première colonne sont nuls.

Il suit de là qu'en supprimant la première ligne et la première colonne de la dernière matrice, on obtient une matrice d'ordre $(n-1)$ admettant toutes les autres racines caractéristiques de A à l'exception de λ. Cette matrice s'écrit $B + X\varpi$.

On peut évidemment se servir de cette déflation quelle que soit la méthode employée pour déterminer λ et le vecteur caractéristique correspondant; la seule précaution à prendre c'est de réduire la première composante de ce vecteur à -1 et le calcul de $B + X\varpi$ est immédiat.

Le point faible de la méthode décrite est qu'elle n'indique pas de quelle valeur approchée il faut partir pour que l'itération (3) converge. La fonction $f(\lambda)$ étant une fonction rationnelle en λ dont le dénominateur est le déterminant $D(B - \lambda I)$, une étude approfondie de l'application numérique de la méthode exige la détermination d'un point de départ rendant l'itération (3) convergente. Cette difficulté une fois résolue, la programmation de la méthode sur calculateur électronique est aisée.

(1) Mme GHINEA, *Thèse* en préparation à la Faculté des Sciences de Caen.

(2) *Cf.* D. PHAM et M. GHINEA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2262.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la résolution, en variable complexe, du premier problème de l'élastostatique plane.* Note (*) de M. CLAUDE MATHURIN, présentée par M. Joseph Pérès.

Cas où les données sont analytiques et le domaine simplement connexe borné. Réduction à une équation linéaire sur un espace de Banach.

1. Soient : $d^\star$ le contour analytique simple borné, d le domaine intérieur $\Phi(x, y) = \mathrm{R}[u(z)\bar{z} + \varphi(z)]$ la fonction d'Airy [u', φ' holomorphes dans d, continues dans $d + d^\star$, $u(0) = \varphi(0) = 0$], $p(s)$, $q(s)$ les composantes données sur $d^\star$, analytiques, de $\overrightarrow{\mathrm{grad}\,\Phi}$; $z = \omega(\mathrm{Z})$ [$\omega(0) = 0$] une représentation conforme de d sur le disque unité D [$\omega(\mathrm{Z})$ holomorphe pour $|\mathrm{Z}| < a$, $1/\omega'(\mathrm{Z})$ pour $|\mathrm{Z}| < a_1 \leq a$, $a_1 > 1$].

Conditions aux limites [1] :

$$(1) \qquad \forall \mathrm{Z} \in \mathrm{D}^\star : \quad \overline{u(\mathrm{Z})} + \frac{\overline{\omega(\mathrm{Z})}}{\omega'(\mathrm{Z})}\frac{du}{d\mathrm{Z}} + \frac{d\varphi}{dz} = p(s) - iq(s).$$

Soient : E_1 l'espace vectoriel, sur le corps K des complexes, des fonctions $h(z)$, holomorphes dans d, continues dans $d + d^\star$, $\mathrm{E} \subset \mathrm{E}_1$ le sous-espace des fonctions $g(z)$ nulles pour $z = 0$, $\overline{\mathrm{E}}_1$ (resp. $\overline{\mathrm{E}}$) l'espace des fonctions $\overline{h(z)}$ [resp. $\overline{g(z)}$], $\mathrm{F} = \overline{\mathrm{E}} \times \mathrm{E}_1$ l'espace produit, contenant les deux sous-espaces supplémentaires $\overline{\mathrm{E}} \times 0$ et $0 \times \mathrm{E}_1$, respectivement isomorphes à $\overline{\mathrm{E}}$ et E_1 ($u, \varphi \in \mathrm{E}$), $\mathrm{L} \supset \mathrm{E}_1$ l'espace des fonctions $l(z)$, définies et continues sur $d^\star . p(s) - i\,q(s)$ est la trace sur $\mathrm{D}^\star$ (ou $d^\star$) d'une fonction $\lambda(\mathrm{Z})$ holomorphe dans une couronne $\mathrm{Q}(\rho_1, \rho_2)$ [$\rho_1 < |\mathrm{Z}| < \rho_2$] contenant $\mathrm{D}^\star$, et $\forall \mathrm{Z} \in \mathrm{D}^\star$, $\overline{\mathrm{Z}} = 1/\mathrm{Z}$.

2. L'équation (1) se prolonge analytiquement à une couronne $\mathrm{Q}(\rho'_1, \rho_2)$ et $\forall$ solution de (1), $u(\mathrm{Z})$ et $d\varphi/dz$ sont nécessairement holomorphes pour $|\mathrm{Z}| < \rho'_2$ ($\rho'_2 > 1$).

3. LEMME. — $\forall f = (\bar{g}, h) \in \mathrm{F}$, $\forall l \in \mathrm{L}$ *la condition*

$$(2) \qquad \forall z \in d^\star : \quad \overline{g(z)} + h(z) = l(z)$$

définit une application linéaire régulière A *de* L *sur* F [*construction de g, h par résolution de deux problèmes de Dirichlet pour d*].

En particulier, si l est la trace sur $\mathrm{D}^\star$ d'une fonction holomorphe dans une couronne $\mathrm{Q}(\rho_1, \rho_2)$, h est homolorphe pour $|\mathrm{Z}| < \rho_2$ et g pour $|\mathrm{Z}| < 1/\rho_1$, nombre qui ne dépend que des singularités de l *intérieures à* D.

4. Corollaire. — *Soit* $(\bar{g}, h) = \Lambda\lambda$. *Le changement d'inconnues* : $u_1 = g - u$, $dv_1/dZ = h - (dv/dZ)$ *dans* (1), *conduit à l'équation canonique équivalente*

$$(3) \qquad \forall Z \in D^* : \quad \overline{u_1(\overline{Z})} + \frac{\bar{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)}{\omega'(Z)} \frac{du_1}{dZ} + \frac{dv_1}{dz} = \frac{\omega\left(\frac{1}{Z}\right)}{\omega'(Z)} \frac{dg}{dZ}.$$

Le deuxième membre de (3) est la trace sur D^* d'une fonction holomorphe dans $Q[1/a, \inf(1/\rho_1, a_1)]$ dont les singularités dans D sont celles de la « fonction caractéristique » de d^* :

$$G(Z) = \bar{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right) \quad (^2).$$

5. $\forall e \in$ E, *la condition*

$$\forall Z \in D^* : \quad \frac{\bar{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)}{\omega'(Z)} \frac{de}{dZ} = \bar{g} + h, \qquad [(\bar{g}, h) \in F]$$

définit une application linéaire M *de* E *dans* E : $g = \text{M}\, e$, *et* g *est holomorphe pour* $|Z| < a$.

M est le produit des trois applications linéaires.

$$e \to \frac{\bar{\omega}\left(\frac{1}{Z}\right)}{\omega'(Z)} \frac{de}{dZ} = l \in \text{L} \xrightarrow{\Lambda} f = (g, h) \in \text{F} \to (\text{projection sur } \overline{\text{E}})\, \bar{g}.$$

Notation : $f = \text{B}\, e$.

6. D'après (3) (indice supprimés), en notant

$$(\bar{\varphi}, h) = \text{B}u \qquad \bar{\varphi} = \text{M}u,$$
$$(\bar{\psi}, k) = \text{B}g \qquad \bar{\psi} = \text{M}g$$

et en projetant (3) sur $\overline{\text{E}}$ et E_1, on obtient le système équivalent :

$$(4) \qquad \bar{u} + \text{M}u = \text{M}g,$$

équation résolvante, d'unique inconnue u,

$$(5) \qquad h + \frac{dv}{dz} = k.$$

L'équation (4), écrite $\bar{u} = \text{M}(g - u) \Rightarrow u$ holomorphe pour $|Z| < a$.

7. Soit Δ le disque ouvert $|Z| < \rho$, ρ arbitraire tel que $1 < \rho < a$. Dorénavant E (resp. $\overline{\text{E}}$) désignera l'espace vectoriel sur K des fonctions $e(Z)$ [resp. $\overline{e(\overline{Z})}$], holomorphes dans Δ, continues dans $\Delta - \Delta^*$, nulles pour $Z = 0$. E et $\overline{\text{E}}$ sont des espaces de Banach pour la norme de la convergence uniforme

$$\|e\| = \sup_{Z \in \Delta^*} |e|.$$

8. Soient : M l'opérateur linéaire défini par $M u = \bar{\varphi} \Rightarrow \overline{M}.\bar{u} = \varphi$ appliquant $\overline{E}$ dans E, et H l'opérateur linéaire *appliquant* E *dans* E : $H = \overline{M} M$.

$$(4) \Rightarrow u + \overline{M}.\bar{u} = \overline{M}.\bar{g} \Rightarrow (\text{en posant } F = \overline{M}.\bar{g} - Hg),$$

$$(I - H)\, u = F. \tag{6}$$

(6) est une équation linéaire dans E, d'ailleurs non équivalente à (4). Une étude ultérieure permettra de préciser quelles solutions de (6) sont solutions de (4), et de résoudre complètement l'équation de Fredholm équivalente à (6).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) MUSKHELISHVILI, *Some basic problems of the mathematical theory of Elasticity.*

(2) GARABEDIAN, *Applications of analytic continuation...* (*J. Rat. mech.*, V. N. 3, 1954).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Frottement turbulent dans les conduites. Visualisation de la sous-couche laminaire.* Note (*) de MM. **Louis A. Sackmann** et **Jean Paul Hettler**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Introduction. — Les lois de l'écoulement dans les conduites, en régime turbulent, élaborées par Prandtl et Karman [1], [2] ont été vérifiées en grande partie par Nikuradse [3]. Depuis des critiques de forme et de fond ont été formulées [4], [5]. Nous cherchons à contrôler certains résultats en nous attachant aussi bien au domaine lisse qu'au domaine rugueux, où, à l'heure actuelle, beaucoup de mises au point restent à faire. Ceci nous menait à monter une installation d'étude de perte de charge pour confronter essentiellement le frottement fluide près des parois. Parallèlement aux études purement quantitatives (mesure de pertes de charge, de profils de vitesse) nous accordons une large place aux études qualitatives (visualisation d'écoulements près de la paroi, sillages dans les zones rugueuses). La visualisation de la couche laminaire secondaire en conduites lisses, basée sur une application concrète de la Micro-Mécanique des fluides [6] en est une première étape et fait l'objet de cette Note.

2. Rappels théoriques. — Les théories de Prandtl et Karman sur la mécanique de l'écoulement turbulent des fluides en conduites prévoient dans des zones voisines de la paroi, l'existence d'un écoulement particulier : la couche laminaire secondaire. En effet, dans cette zone la paroi lisse ne permet plus de déplacement transversal, l'échange de quantité de mouvement ne se manifeste plus, et l'équation de la turbulence $\tau = \rho l^2 (du/dy)^2$ n'est plus valable ; il y a frottement visqueux suivant l'équation

$$\tau = \mu \frac{du}{dy};$$

τ, contrainte tangentielle, avec τ_0 contrainte à la paroi,
ρ, masse spécifique du fluide ;
μ, viscosité absolue ;
$\sqrt{\tau_0/\rho}$, vitesse de frottement $= u_*$;
ν, viscosité cinématique ;
l, parcours de mélange de Prandtl ;
u, vitesse en un point à distance y de la paroi ;
du/dy, gradient de vitesse ;
U, vitesse moyenne dans la conduite ;
D, diamètre de la conduite ;
$R = UD\rho/\mu$, nombre de Reynolds ;
$y^+ = u_* \, y/\nu$; $u^+ = u/u_*$, grandeurs sans dimensions.

Si δ est l'épaisseur du film laminaire la théorie conduit à

$$y^+_{(y=\delta)} = \frac{u_* \delta}{\nu} = \text{Cte} = N, \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\delta = \frac{N\nu}{u_*}.}$$

La constante N = 11,5 a été obtenue par interpolation et déduite de la mesure de profils de vitesse (Nikuradse). L'épaisseur de cette sous-couche laminaire est extrêmement faible (de l'ordre de quelques dizièmes de millimètre) et son existence n'a pas été confirmée jusqu'à présent par la voie expérimentale : c'est un écoulement particulier, limité à la paroi, en liaison statistique avec le restant de la masse turbulente.

3. Méthode expérimentale. — L'installation comporte un élément de conduite en plexiglas. Un orifice dans la paroi permet l'injection d'un liquide coloré dans le film laminaire. Nous n'insistons pas, dans cette Note, sur la technique et les mises au point délicates qui s'avéraient nécessaires [7]. L'observation — ou la photographie — d'un filet coloré émis dans la sous-couche laminaire se font suivant deux directions rectangulaires dans un même plan de section droite de la conduite :

1° *Vue de face.* — Suivant un diamètre, par mise au point sur la face opposée (concave) comprenant l'orifice d'émission des filets colorés grâce à la transparence de l'élément d'essais (*fig.* 1).

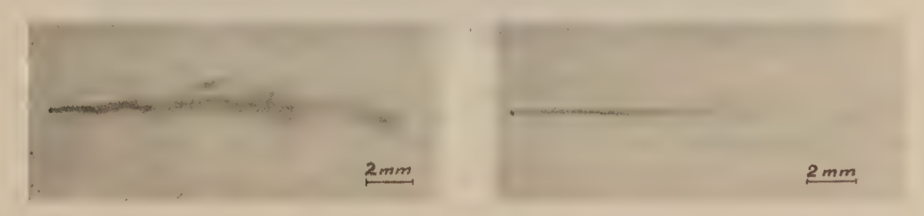


Fig. 1 *a*. — Vue de face.
Cas de trop forte injection : écoulement laminaire invisible.
Fig. 1 *b*. — Vue de face.
Injection correcte dans le film laminaire : R = 100 000.

2° *Vue de profil.* — Suivant une tangente, par mise au point sur le plan méridien des mêmes filets colorés (axe optique perpendiculaire au précédent) grâce à un orifice creusé spécialement dans la paroi du tube (*fig.* 2).

4. Résultats et interprétation. — Par ce procédé, nous avons pu visualiser le film laminaire et reconstituer sa structure géométrique, le régime atteignant des nombres de Reynolds voisins de 100 000.

En ce qui concerne les vues de face (*fig.* 1), la difficulté était d'obtenir une injection correcte dans la zone laminaire, sans détruire celle-ci : la pression du liquide injecté doit être égale à la pression statique de la conduite. En effet, un liquide injecté à pression trop élevée atteint la zone turbulente et les filets laminaires sont cachés par les mouvements turbulents. Par contre, en vue de profil (*fig.* 2), une injection dépassant très légèrement le film laminaire, permet de bien situer ce dernier : cette méthode peut d'ailleurs se prêter à la mesure de l'épaisseur de celui-ci. Au-delà de la limite R = 100 000, la visualisation de cette pellicule laminaire s'est révélée de plus en plus difficile, le filet coloré devient flou, quasi imperceptible. Cette limite est fonction du diamètre de l'orifice d'injection.

Ces résultats montrent le bien-fondé de l'hypothèse Prandtl-Karman et confirment la solidité des lois de l'écoulement en conduites lisses établies par ces derniers. L'épaisseur du film laminaire étant une fonction décroissante du nombre de Reynolds, nous nous efforçons de vérifier ce fait : des essais sont en cours en vue de la mesure de l'épaisseur de la couche laminaire secondaire (⁸).

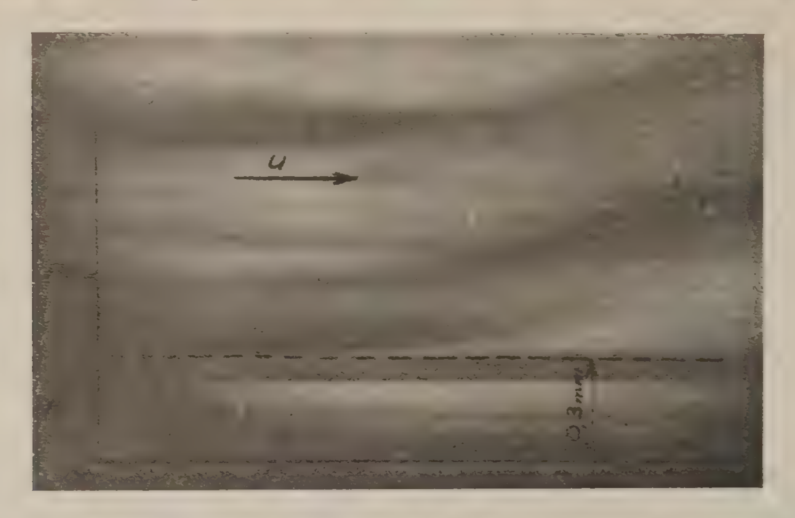


Fig. 2. — Vue de profil. Injection dépassant le film laminaire : on distingue nettement l'écoulement laminaire (zone A) des diffusions turbulentes (zone B). XX', génératrice de la conduite (paroi).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(¹) L. Prandtl, *Z. A. M. M.*, 5, 1925.

(²) Karman, *Mechanische Ähnlichkeit u. Turbulenz* (Nachrichten der Wissenschaften von Göttingen, 1930).

(³) Nikuradse, Rapports Z. V. D. I. nº, 356 et 361.

(⁴) B. A. Bakhmeteff, *Mécanique de l'écoulement turbulent des fluides*, film laminaire, p. 49 et 93.

(⁵) Williamson, *Houille Blanche*, nº 5, 1951.

(⁶) L.-A. Sackmann, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, 3, nº 263.

(⁷) L'installation et les techniques feront l'objet d'une publication spéciale.

(⁸) Fera l'objet d'une prochaine communication.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Effet d'une injection de fluide dans l'eau morte, sur les conditions de recollement d'un écoulement plan supersonique.* Note (*) de M. **Pierre Carrière**, présentée par M. Maurice Roy.

Un écoulement décollé de Mach M_1 subit au moment du recollement une déviation Ψ qui dépend d'un paramètre K lié à la distribution de vitesse dans la couche de mélange. La variation δK de ce paramètre sous l'effet d'une injection de fluide dans l'eau morte et la variation $\delta\Psi$ qui en résulte s'expriment en fonction du débit et de la quantité de mouvement injectés. La forme très générale de l'expression obtenue est confirmée par l'expérience.

1. Quand un écoulement supersonique subit un décollement en B (*fig.* 1) et recolle en R sur la paroi aval, une couche de mélange se développe à partir de B, séparant l'écoulement extérieur non visqueux de la zone « d'eau morte » emprisonnée contre la paroi. De B en C la couche de mélange reste isobare; à partir de C la pression remonte progressivement tandis que l'écoulement extérieur s'infléchit pour reprendre finalement en aval de R la direction imposée par la paroi.

La ligne limite (l) qui aboutit en R sépare les lignes de courant qui s'échappent vers l'aval de celles qui, ne pouvant surmonter le gradient de pression au voisinage de R, retournent dans l'eau morte. Ce gradient est défini par l'état de l'écoulement extérieur (1) qui borde la zone isobare, et par l'angle Ψ dont cet écoulement devra tourner pour reprendre la direction de la paroi.

La vitesse en C, sur la ligne limite étant $u_l = K u_1$, le critère de recollement s'exprime sous la forme, que nous supposerons connue :

$$\Psi = \Psi(M_1, K). \tag{1}$$

Dans le cas simple où aucune injection n'est opérée dans l'eau morte (*cas de référence*), désignons par

$$\bar{\varphi}(x, y) = \frac{u}{u_1} \qquad \text{et} \qquad \bar{\theta}(x, y) = \frac{\rho}{\rho_1}$$

les fonctions qui déterminent les profils de vitesse et de densité dans la zone de mélange (x étant compté à partir de B, sur la ligne de jet idéale). La zone de mélange étant de très faible épaisseur, ces fonctions prennent les valeurs limites

$$\bar{\varphi}(x, -\infty) = 0, \qquad \bar{\varphi}(x, +\infty) = \bar{\theta}(x, +\infty) = 1.$$

Considérons une ligne de courant (Y) éloignée de la zone de mélange, et par suite parallèle à Bx. Toute autre ligne de courant est repérée, à chaque abscisse x, par son ordonnée y définie par

$$\int_y^Y \bar{\theta}\,.\,\bar{\varphi}\,dy = \frac{q}{\rho_1 u_1},$$

où q désigne un débit constant par unité d'envergure. En particulier. l'ordonnée y de la ligne limite correspondra dans le cas de référence à la valeur q du débit passant à l'origine entre B et y. La valeur $K = \rho(x).\bar{y}$ donnera alors la condition de recollement

$$\overline{\Psi} = \Psi(M_1, \overline{K}).$$

2. Procédons maintenant en $x = 0$, $y < 0$, à l'injection d'un débit q, de quantité de mouvement i, parallèle à Ox. Pour maintenir invariant le Mach M_1, la paroi devra être déviée de $\delta\Psi$ (*fig.* 2), grandeur que nous allons calculer dans le cas où $q/\rho_1\bar{u}_1$ et $i/\rho_1 u_1^2$ sont petits.

Nous admettons que l'injection ne modifie pas la *forme* du profil des vitesses; si la température d'eau morte est maintenue constante, la *forme*

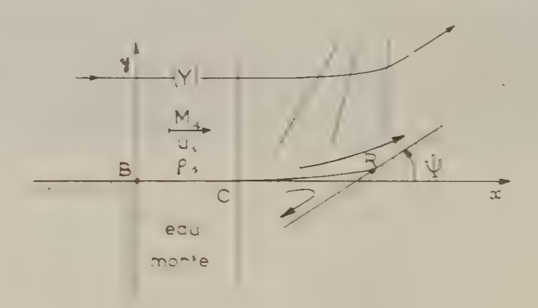


fig.1 : sans injection.

du profil de densités est alors invariante.

Mais, pour satisfaire globalement au théorème des quantités de mouvement, nous devons par contre faire subir à ces profils une translation δy, telle que

$$\int^{Y} \bar\theta(x, y+\delta y)\,\bar\varphi^2(x, y+\delta y)\,dy = \int^{Y} \bar\theta(x, y)\,\bar\varphi^2(x, y)\,dy + \frac{i}{\rho_1 u_1^2}.$$

Comme $\theta.\bar\varphi^2 = 1$ pour y voisin de Y, on trouve

$$(1) \qquad \delta y = \frac{i}{\rho_1 u_1^2},$$

$$\bar\varphi'(x, y) = \bar\varphi(x, y+\delta y), \qquad \bar\theta'(x, y) = \bar\theta(x, y+\delta y).$$

L'ordonnée y de la ligne limite (1) est ensuite déterminée en écrivant qu'elle satisfait à la condition d'évacuation vers l'aval du débit q injecté dans l'eau morte, d'où

$$\int^{Y} \bar\theta(x, y+\delta y)\,\bar\varphi(x, y+\delta y)\,dy = \int_{-\infty}^{Y} \bar\theta(x, y)\,\bar\varphi(x, y) + \frac{q}{\rho_1 u_1}.$$

Compte tenu de (2) et du fait que, par hypothèse, $y_l - y_j$ est faible :

$$y_l + \delta y = y_j + \left(\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right)\frac{1}{\overline{\theta}_j . \overline{\varphi}_j},$$

et par suite, à l'abscisse $x = x_c$:

$$\partial \mathrm{K} = \overline{\varphi}(y_l + \delta y) - \overline{\varphi}(\overline{y}_j) = \frac{1}{\overline{\theta}_j . \overline{\varphi}_j}\left(\frac{d\overline{\varphi}}{dy}\right)_j \left[\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right],$$

d'où

(4) $$\partial \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathrm{K}} \frac{1}{\overline{\theta}_j . \overline{\mathrm{K}}}\left(\frac{d\overline{\varphi}}{dy}\right)_j \left[\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1}\right].$$

L'intensité de la perturbation apportée aux conditions de recollement est donc proportionnelle à la différence $(i/\rho_1 u_1^2) - (q/\rho_1 u_1)$.

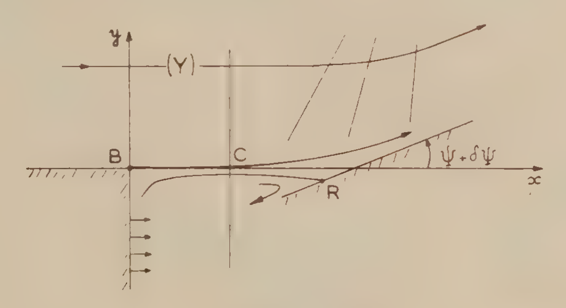


fig. 2 : avec injection.

3. Si le débit q est injecté à travers un orifice fixe et si l'on accroît progressivement la pression d'injection, l'enthalpie de la source restant constante, $\delta\Psi$ passe par un minimum : pour $M_1 = 2,5$ la pression d'injection est alors égale à $1,35\, p_1$, résultat confirmé par l'expérience.

Si l'on assimile la présence en B d'une couche limite d'épaisseur δ, à un effet d'injection dans l'eau morte d'un écoulement sans couche limite initiale,

$$\frac{i}{\rho_1 u_1^2} - \frac{q}{\rho_1 u_1} = -\int_0^{\delta} \frac{\rho u}{\rho_1 u_1}\left(1 - \frac{u}{u_1}\right) dy = -\delta_2.$$

L'effet $\delta\Psi$ de l'introduction de cette couche limite est donc équivalent à l'injection à très faible vitesse ($i = 0$) dans l'eau morte, d'un débit $q = \rho_1 u_1 \delta_2$, résultat récemment démontré par une autre voie [1].

(*) Séance du 5 décembre 1960.

[1] P. Carrière et M. Sirieix, *Facteurs influençant le recollement d'un écoulement supersonique* (*Xe Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, 1960).

(*Laboratoires de l'O. N. E. R. A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale de la mise en régime permanent et de l'amortissement d'un volume cylindrique de liquide conducteur en rotation dans un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Yves Poirier** et **Jean Robert**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique occupé par un liquide conducteur et soumis à un champ magnétique. Paramètres fondamentaux. Courbes expérimentales pour quelques valeurs de ces paramètres.

Une Note précédente (1) étudiait l'aspect théorique de la mise en vitesse et de l'amortissement d'un volume cylindrique de liquide de longueur infinie en rotation dans un champ magnétique central d'intensité constante. Le présent travail envisage un problème de cette nature sous l'angle expérimental.

Toutefois, les hypothèses retenues dans l'étude théorique n'ont pu être réalisées en raison de difficultés d'ordre pratique; en particulier, l'obtention

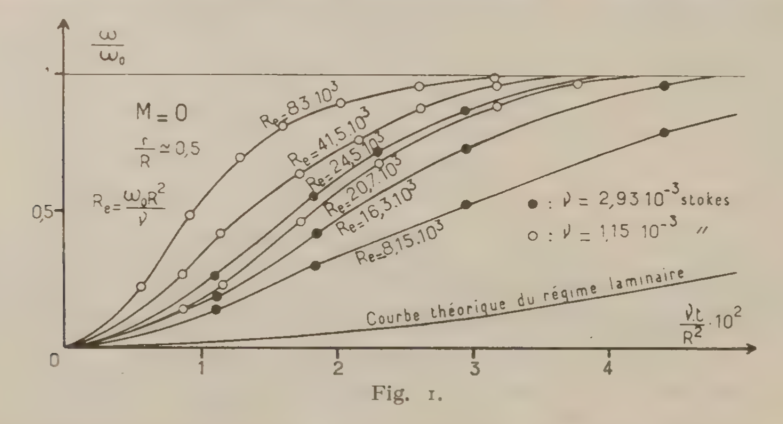


Fig. 1.

d'un champ magnétique élevé nécessitant une limitation du milieu, l'expérimentation est effectuée avec un tube cylindrique de faibles dimensions (longueur, 80 mm; rayon R, 20 mm), en plexiglas, fermé aux deux extrémités et rempli de liquide. Par ailleurs, le champ magnétique utilisé est uniforme et normal à l'axe du cylindre.

Dans l'étude de la mise en vitesse du liquide, le cylindre est brusquement entraîné à la vitesse angulaire ω_0, à un instant pris pour origine des temps. On se propose de déterminer la variation, en fonction du temps t, de la vitesse angulaire ω en un point du liquide, choisi par exemple à la distance $r = 0,5$ R de l'axe. On étudie de même l'amortissement du liquide : le régime permanent étant préalablement établi, on arrête brusquement le cylindre.

La vitesse angulaire du liquide au point considéré est mesurée à l'aide d'un système de deux palettes étroites, placées à $r = 0{,}5\ R$ de l'axe, d'inertie négligeable, diamétralement opposées, solidaires d'une tige très fine coaxiale au cylindre et pouvant tourner librement. On filme la rotation d'un index lié à la tige, la vitesse de déroulement du film étant préalablement étalonnée. Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures est satisfaisante sous réserve de ne pas opérer à des vitesses trop faibles.

Mise en vitesse et amortissement lorsque le champ magnétique est nul. Similitude. — Les liquides utilisés sont le mercure et le sulfure de carbone. Les résultats correspondants montrent que le rapport ω/ω_0 dépend, non seulement du paramètre $\nu t/R^2$ mis en évidence par les calculs théoriques, mais aussi de la vitesse angulaire ω_0 du cylindre.

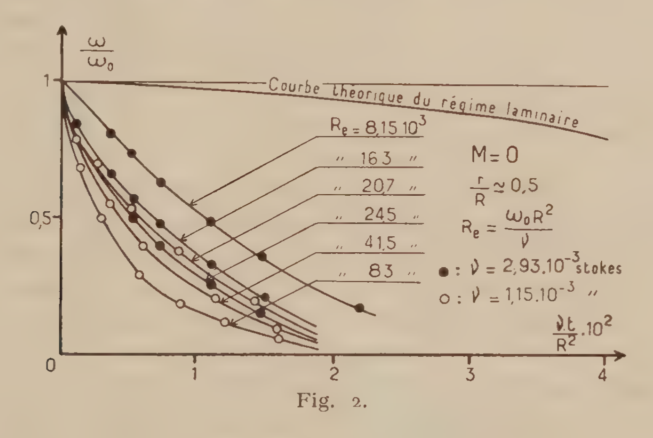


Fig. 2.

Si l'on pose que ω dépend de R, de t, de ω_0 et des constantes physiques du liquide étudié, un calcul dimensionnel donne la relation

$$\frac{\omega}{\omega_0} = f\left(\frac{\omega_0 R^2}{\nu}, \frac{\nu t}{R^2}\right).$$

La variation du rapport ω/ω_0 a été étudiée en fonction de $\nu t/R^2$ pour plusieurs valeurs du paramètre $\omega_0 R^2/\nu$ analogue à un nombre de Reynolds. Les résultats, représentés sur les figures 1 et 2, sont en bon accord avec les lois de similitude (mercure : points blancs; sulfure de carbone : points noirs).

On voit que la mise en vitesse et l'amortissement sont plus rapides que ne le prévoyait la théorie précédente [1]. Cette différence peut être attribuée à un effet de turbulence, la gamme des nombres de Reynolds obtenus ici s'étendant de 8 150 à 83 000. Le procédé de mesure utilisé interdit d'ailleurs l'expérimentation à des nombres de Reynolds plus faibles, les mesures manquant alors de reproductibilité.

Mise en vitesse et amortissement en présence d'un champ magnétique uniforme. — Le liquide utilisé est le mercure. L'expérience montre

que ω/ω_0 dépend ici des deux paramètres $\nu t/R^2$ et $M = \mu HR\sqrt{\sigma/\rho\nu}$ ainsi que du nombre de Reynolds $\omega_0 R^2/\nu$ alors que la théorie ne faisait apparaître que les deux premiers. Les régimes transitoires de mise en vitesse et d'amortissement sont donc étudiés pour un seul nombre de Reynolds ($\omega_0 R^2/\nu = 20,7.10^3$).

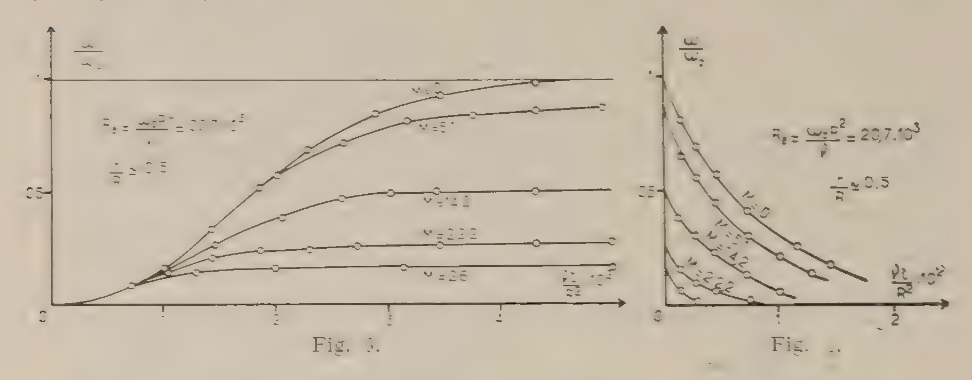


Fig. 3. Fig. 4.

Les figures 3 et 4 montrent que les durées de mise en vitesse et d'amortissement sont notablement plus courtes en présence du champ magnétique qu'en l'absence de celui-ci : c'est ce que prévoyait la théorie précédente. La figure 3 décèle notamment une influence assez réduite du champ au début du mouvement transitoire. Ce n'est en effet qu'à l'approche du mouvement permanent que les courbes relatives à $M = 0$ et $M = 0$ se séparent. Il est probable que l'écoulement est turbulent aux faibles valeurs de $\nu t/R^2$ et que le champ magnétique n'exerce alors de ce fait qu'une action réduite sur le mouvement.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) R. Causse et Y. Poirier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1056.

(*Laboratoire de Physique Industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

ASTRONOMIE. — *Photométrie de la lumière zodiacale.* Note (*) de M. **Robert Robley**, transmise par M. Alexandre Dauvillier.

L'auteur a mesuré la brillance absolue de la lumière zodiacale, au moyen de filtres interférentiels, dans trois domaines spectraux.

Nous observons la lumière zodiacale à l'Observatoire du Pic du Midi avec le télescope de 60 cm équipé d'un photomultiplicateur Lallemand; on sélectionne trois régions spectrales au moyen de filtres interférentiels de fabrication Schott, dont les caractéristiques sont les suivantes :

λ en Å pour la transmission maximale..........	4 630	5 280	6 165
Demi-largeur en Å	120	90	170

Les observations sont faites dans le plan de l'écliptique et pour une distance zénithale constante, $\zeta = 75°$. Connaissant le champ instrumental (7 mn carrées), nous pouvons exprimer les brillances en unités absolues par comparaison avec l'étoile polaire supposée de même type spectral que le Soleil. Nous pourrons ensuite comparer ces brillances avec le pouvoir émissif spectral du Soleil, soit d'après les premières mesures d'Abbot :

4 630 Å	5 280 Å	6 165 Å	
37,0	34,9	28,9	(10^5 ergs/cm²/s/stér/Å).

Pour la réduction des observations, nous adoptons l'approximation d'une brillance uniforme $\overline{B}_0$ de la voûte céleste (à l'exception bien entendu des cônes lumineux de la lumière zodiacale), ainsi que celle d'une diffusion atmosphérique isotrope. Dans ces conditions la formule de D. Barbier (¹)

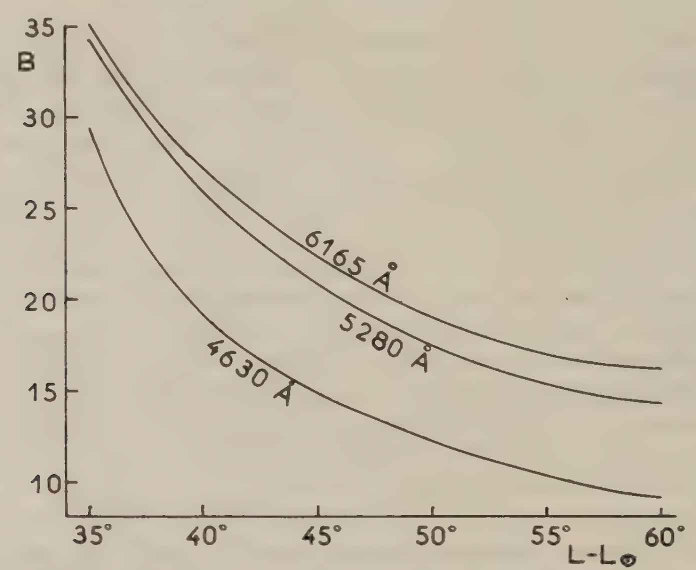
$$(1) \qquad B = B_0 e^{-\tau \operatorname{séc} \zeta} + \frac{\overline{B_0}}{2}(1 - e^{-\tau' \operatorname{séc} \zeta})(1 + X)$$

convient parfaitement. Dans cette formule nous prenons pour τ' la valeur théorique de l'extinction à l'altitude du Pic du Midi, τ s'en déduit en ajoutant l'absorption de 0,25 cm d'ozone. X dépend de l'albedo μ du sol; étant donnée l'importance de l'enneigement, nous adoptons $\mu = 0,6$ dans le bleu, $\mu = 0,4$ dans le vert et $\mu = 0$ dans le rouge (nous avons vérifié que dans ce domaine, toute valeur de μ différente de zéro n'introduit qu'une correction négligeable).

Dès lors la réduction des observations se fait en deux temps : pour la lumière extra-terrestre d'abord, on considère la diffusion dans l'atmosphère due à 90 étoiles de magnitude visuelle 10 par degré carré (valeur moyenne d'après les mesures de dénombrement stellaire et compte tenu du champ instrumental très petit) à laquelle on ajoute la lumière transmise et diffusée due à 50 étoiles de magnitude visuelle 10 par degré carré (moyenne d'après les mesures de diffusion interstellaire); ensuite on intro-

duit une correction de diffusion déterminée à partir de B observé dans plusieurs azimuts et à différentes époques de la nuit et diminuée de la lumière extra-terrestre.

La réduction des mesures porte sur la moyenne de trois séries d'observations faites en février et mars 1960; les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous et sur la figure ci-jointe; elles représentent la



Brillance totale (LZ + CN) exprimée en 10^{-7} ergs/s/cm²/stér/Å, en fonction de la distance angulaire au Soleil dans l'écliptique, pour trois longueurs d'ondes.

brillance de la lumière zodiacale et du fond continu nocturne (désignés par LZ + CN).

Distance au Soleil....	35°.	40°.	45°.	50°.	55°.	60°.	
B (LZ + CN) :							
4 630 Å........	29,4	19,2	15,0	13,3	10,4	9,2	10^{-7} ergs/s/cm²/stér/Å
5 280 Å........	34,4	25,9	21,1	17,7	15.5	14,4	
6 165 Å........	35,3	27,1	22,7	19,2	17,0	16,3	

On peut constater que la lumière ainsi obtenue est nettement plus rouge que la lumière solaire. Dans l'hypothèse d'un fond continu nocturne non polarisé, la connaissance de la polarisation de la lumière totale permettra d'apprécier la part qui revient au ciel nocturne.

D'après H. Elsässer [2], la polarisation vers 60° est importante; en septembre 1960 nous avons mesuré la polarisation $(B - b)/(B - b)$ sans aucun filtre, après les corrections indiquées plus haut, nous obtenons à 60° du Soleil une polarisation de 10 %, or il faudrait éliminer non seulement le fond continu mais aussi le spectre de raies et de bandes et notam-

ment l'importante raie verte; nous pensons qu'avec des filtres interférentiels il faut s'attendre à trouver de fortes polarisations, donc une contribution du fond continu nocturne non prépondérante; s'il en était ainsi, on serait en présence d'une lumière zodiacale fortement rougie et très polarisée, nous en déduisons qu'une composante atmosphérique pourrait rendre compte de ces faits, les rayons solaires étant fortement absorbés dans les basses couches de l'atmosphère avant d'être diffusés dans des couches beaucoup plus élevées. Ce serait conforme aux observations de A. Dauvillier (3), qui a mis en évidence une composante crépusculaire dans ses isophotes de la lumière zodiacale.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 247.

(2) H. Elsässer, *Mitteilungen des Astronomischen Instituts der Universität Tübingen*, n° 35.

(3) A. Dauvillier, *Le Magnétisme des corps célestes*, I, Hermann, Paris, 1954, p. 142.

SATELLITES ARTIFICIELS. — *Sur les méthodes de l'observation photographique des satellites artificiels à l'Observatoire de Meudon.* Note de MM. **Paul Muller** et **François Barlier**, présentée par M. André Danjon.

Les meilleures positions des satellites artificiels s'obtiennent par la photographie; les chambres à grand champ dont l'emploi s'impose alors permettent d'atteindre sur un tel objet mobile à peu près la magnitude 5.

S'il est suffisamment brillant, le satellite marque son passage par une trace sur la plaque; la chambre est, soit laissée fixe, soit entraînée selon le mouvement diurne. La difficulté est de noter le temps le long de cette trace; en raison même de la rapidité du mouvement apparent, il est souhaitable d'atteindre dans cette détermination le centième, si possible même le millième de seconde. Le seul procédé actuellement employé de façon courante est une suite d'obturations brèves de l'objectif, couplées avec l'inscription du temps sur un chronographe. La trace est jalonnée d'une suite correspondante d'interruptions dont un même accident (début ou fin) peut en principe être rapporté au temps inscrit.

La réduction des positions mesurées pose elle aussi un problème nouveau; il ne s'agit plus en effet de rattacher à quelques étoiles proches un objet unique, mais d'obtenir les coordonnées célestes d'une série de points échelonnés dans un champ total de l'ordre de 20°.

Sur ces deux points, les solutions généralement adoptées ne nous ayant pas paru définitives, nous avons mis au point des techniques originales.

1. *Notation des temps.* — La chambre est montée sur une petite table équatoriale qui reçoit, tout entière, de courts décalages en déclinaison couplés avec l'inscription du temps. La trace se trouve ainsi marquée d'accidents identiques aux tops sur la bande d'un chronographe à plumes (*fig.* 1). Chaque coude de décrochement correspond à un temps inscrit. Pour assurer une concordance aussi serrée que possible entre les positions et les temps, on a employé le dispositif très simple suivant.

A la tête de la vis tangente qui commande le rappel en déclinaison, on a fixé un tambour creusé légèrement en un point de sa périphérie; dans sa position de repos, où il est arrêté par un bras qui bute sur une partie fixe de la table, la roulette d'un contact « Sermec » est engagée dans ce creux. On réalise donc une sorte de came à l'envers; dès qu'on quitte cette position, la roulette se trouve repoussée, le contact se ferme, et il est rouvert quand on y revient. L'expérience a montré qu'un aller-retour rapide, réalisé à la main, donne les crans très nets de la figure.

Un avantage du système est de permettre la prise de clichés avec plusieurs chambres simultanément, la notation des temps étant commune;

il est envisagé d'en profiter pour user d'une chambre à plus long foyer dans le cas très favorable du satellite *Echo* (brillant et lent).

2. *Réduction des clichés.* — Nous avons renoncé à imprimer un réseau sur la plaque et à rattacher chaque coude mesuré aux étoiles voisines. L'existence de l'ordinateur I.B.M. 650 à l'Observatoire de Meudon nous a conduits à attaquer le problème dans son ensemble.

Les coordonnées X et Y d'un certain nombre d'étoiles connues sont mesurées.

Dans un système de coordonnées x et y dont l'origine est voisine du centre de la plaque, on calcule les coordonnées rectangulaires des images



Fragment d'une trace photographique du satellite *Echo I* avec les crans de repérage du temps. Les intervalles de temps entre tops consécutifs (dans les séries de 2, 3 ou 4) sont de l'ordre de la seconde de temps, l'arc parcouru dans cet intervalle est voisin de 12′. Cliché du 6 novembre 1960 à 3 h 14 m.

des étoiles sur la plaque en partant de leurs coordonnées équatoriales.

On écrit alors des relations

$$x = A_0 + A_1 X + A_2 Y + A_3 XY + \ldots,$$
$$y = B_0 + B_1 X + B_2 Y + B_3 XY + \ldots,$$

jusqu'au degré 3 inclus.

On obtient ainsi deux systèmes linéaires à 10 inconnues, comprenant chacune autant d'équations qu'on a mesuré d'étoiles, et que l'on résoud par la méthode des moindres carrés.

On peut calculer alors les valeurs x et y, puis les coordonnées équatoriales (α, δ) en tout point de coordonnées mesurées X et Y.

Un essai complet a été fait sur un cliché où l'on a considéré arbitrairement trois étoiles comme inconnues; leurs positions ont été retrouvées avec les écarts moyens suivants :

$$\Delta\alpha \cos\delta = 2''4, \qquad \Delta\delta = 1''8, \qquad n = 3.$$

Par ailleurs, les écarts moyens arithmétiques pour l'ensemble des étoiles, entre les coordonnées déduites des mesures et leurs α, δ réels, ont été les suivants :

$$\Delta\alpha \cos\delta = 1''8, \qquad \Delta\delta = 2''4, \qquad n = 35.$$

Il s'agit là d'écarts très satisfaisants dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire celui d'un objet rapide et d'une réduction dans un champ de 15 à 25°.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'énergie des champs gravitationnels non stationnaires.* Note (*) de MM. **Achille Papapetrou** et **Hans-Georg Schoepf**, présentée par M. Louis de Broglie.

La loi de conservation d'énergie et impulsion a, en Relativité générale, la forme différentielle

$$\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu;\nu} = 0. \tag{1}$$

Cette forme est mathématiquement satisfaisante, mais, du point de vue physique, on ne devra pas oublier que c'est la forme intégrale de cette loi qui est primordiale. Or la forme locale (1) ne peut conduire à une forme intégrale à cause de la dérivation covariante qu'elle contient. On devra d'abord l'exprimer par une divergence ordinaire :

$$(\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu} + \mathfrak{t}^{\nu}_{\mu})_{,\nu} = 0. \tag{2}$$

Il y a des différences profondes entre (1) et (2). Non seulement la relation (2) n'est pas tensorielle, mais encore sa forme explicite dépend de la fonction lagrangienne utilisée. Il s'ensuit que, les équations de champ étant déductibles d'une multitude de fonctions lagrangiennes, il y aura aussi une multitude de formes (2). On arrive par conséquent à la question suivante : y-a-t-il une forme spéciale de (2) qui soit physiquement correcte? Dans l'affirmative, qu'elle est cette forme privilégiée?

Deux fonctions lagrangiennes sont particulièrement intéressantes en Relativité générale. La première est celle qui contient seulement les dérivées premières des $g_{\mu\nu}$:

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{g}^{\mu\nu}(\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu}\Gamma^{\beta}_{\alpha\beta} - \Gamma^{\alpha}_{\mu\beta}\Gamma^{\beta}_{\alpha\nu}). \tag{3}$$

Ce lagrangien conduit à la forme de la loi (2) qui a été considérée systématiquement par Einstein : elle est caractérisée par le fait que les $\mathfrak{t}^{\nu}_{\mu}$ correspondants dépendent seulement des dérivées premières des $g_{\mu\nu}$. L'autre est le lagrangien invariant,

$$\mathfrak{L}' = \mathfrak{g}^{\mu\nu} R_{\mu\nu}. \tag{4}$$

La forme de la loi de conservation de l'énergie correspondant à (4) a été discutée récemment en détail par Moller [1]. Il est à noter que dans l'un et l'autre cas on a de plus des relations de la forme

$$\frac{16\pi\varkappa}{c^4}(\mathfrak{T}^{\nu}_{\mu} + \mathfrak{t}^{\nu}_{\mu}) = \mathfrak{U}_{\mu}{}^{\nu\lambda}{}_{,\lambda}, \tag{5}$$

avec des « superpotentiels » $\mathfrak{U}^{\nu\lambda}_{\mu}$ qui sont antisymétriques par rapport aux indices ν et λ.

L'énergie totale nous est suffisamment connue dans le cas des champs gravitationnels statiques ou stationnaires. Mais la discussion de tels champs

ne peut rien nous apprendre sur la forme physiquement correcte de la loi (2). On le voit immédiatement dans le cas du champs de Schwarzschild : la définition de la densité $\mathfrak{T}_4^4 - \mathfrak{t}_4^4$ contient un facteur numérique arbitraire. On choisit ce facteur de telle manière que les deux définitions correspondant aux lagrangiens (3) et (4) donnent l'énergie totale correcte. Pour le calcul de l'énergie on a besoin des composantes $\mathfrak{U}_4^{4i}$, $i = 1, 2, 3$. Quand les $g_{\mu\nu}$ satisfont à la condition isotherme, on trouve alors à partir de (3) et (4) les expressions simples suivantes :

$$\mathfrak{U}_4^{4i} = g^{i\alpha} g_{4\beta} \mathfrak{g}^{4\beta}{}_{,\alpha} - g^{4\alpha} g_{4\beta} \mathfrak{g}^{i\beta}{}_{,\alpha}, \tag{6}$$

$$\mathfrak{U}'^{4i}_4 = 2\,\mathfrak{U}_4^{4i} - 2 g^{i\alpha}\left(\sqrt{-g}\right)_{,\alpha}. \tag{7}$$

L'existence des superpotentiels nous donne la possibilité de calculer les valeurs de l'énergie et impulsion totales par intégration sur la surface d'une sphère de rayon $r \to \infty$. Or dans cette région le champ sera faible et, si nous considérons des champs stationnaires, les quantités du premier ordre ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ seront — quand la condition isotherme est satisfaite — solutions de l'équation de Laplace. La discussion détaillée montre que les ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ du champ stationnaire général contiennent en dehors des ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ du champ de Schwarzschild des termes ayant la forme de multipoles d'ordre $n \geq 2$. Or ces termes s'annulent pour $r \to \infty$ plus vite que les termes de Schwarzschild et par conséquent ne contribuent pas à l'énergie totale. Il en est de même pour les quantités d'ordre supérieur. D'où il s'ensuit que l'énergie totale calculée d'après (6) sera identique à celle calculée d'après (7) non seulement pour le champ de Schwarzschild, mais aussi pour tous les champs stationnaires : les définitions (6) et (7) ne pourront conduire à des valeurs d'énergie totale différentes, que dans le cas de champs non stationnaires.

Nous avons considéré un tel champ partout régulier, faible dans tout l'espace et représentant en première approximation un paquet d'ondes gravitationnelles analogue à celui discuté par Synge (7) pour le champ électromagnétique. Nos quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$, satisfaisant à la condition isotherme, dépendent d'une fonction d'ondes W selon les formules (

$${}_1\mathfrak{g}^{33} = W_{,44}, \qquad {}_1\mathfrak{g}^{44} = -W_{,33}, \qquad {}_1\mathfrak{g}^{34} = -W_{,34}; \qquad \text{les autres } {}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu} = 0. \tag{8}$$

Pour la fonction d'ondes W nous avons choisi la forme

$$W = a\int_0^\infty \omega^3 e^{-\beta\omega} \cos\omega t\,\frac{\sin R}{R}\,d\omega \qquad \left(R = \frac{\omega}{c} r,\ \alpha,\ \beta = \text{Cte},\ \beta > 0\right). \tag{9}$$

L'énergie totale de ce champ apparaît formellement comme petite et du premier ordre. Quand on utilise pour $\mathfrak{t}$ la définition d'Einstein, l'énergie totale peut être calculée à partir des seules quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$: Le champ étant partout régulier, c'est-à-dire satisfaisant partout à $\mathfrak{T}_\mu^\nu = 0$, on a

$$E = \int \mathfrak{t}_4^4\, d^3x, \tag{10}$$

et les $\mathfrak{t}_{\mu}^{\nu}$ d'Einstein sont des sommes de termes quadratiques en $\mathfrak{g}^{\alpha\beta}{}_{,\rho}$. Le calcul de E d'après cette formule est élémentaire et le résultat final est la valeur positive

$$\text{(10}a\text{)} \qquad E = \frac{3\pi}{64\varkappa} c^5 \alpha^2 \mathfrak{z}^{-7}.$$

Dans la définition (7) de Moller le terme $2\mathfrak{R}_{\nu}^{\mu}$ fournit évidemment une contribution à l'énergie totale égale au double de l'énergie (10 a). Mais le dernier terme de (7) entraîne l'impossibilité de calculer ici l'énergie totale à l'aide des seules quantités ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$. En effet, le dernier terme de (7) contient la quantité $\Delta_2\mathfrak{g} \equiv \eta_{\mu\nu}\,{}_2\mathfrak{g}^{\mu\nu}$. Pour déterminer ${}_2\mathfrak{g}$ nous avons l'équation de champ ([4])

$$\text{(11)} \qquad \Box\,{}_2\mathfrak{g} = \left\{ \eta^{\alpha\beta}\eta_{\mu\nu}\eta_{\rho\sigma}\left(\frac{1}{4}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\rho}\,{}_1\mathfrak{g}^{\nu\sigma} + \frac{1}{8}\,{}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}\,{}_1\mathfrak{g}^{\rho\sigma}\right) + \eta_{\rho\sigma}({}_1\mathfrak{g}^{\rho\alpha}\,{}_1\mathfrak{g}^{\sigma\beta} - {}_1\mathfrak{g}^{\rho\sigma}\,{}_1\mathfrak{g}^{\alpha\beta}) \right\}_{,\alpha\beta}.$$

Cette équation contenant la quantité $\Box\,{}_2\mathfrak{g}$, on ne pourra pas exprimer $\Delta_2\mathfrak{g}$ à l'aide de ${}_1\mathfrak{g}^{\alpha\beta}{}_{,\rho}$. Il sera donc nécessaire, pour calculer l'énergie totale d'après (7), de déterminer d'abord la quantité ${}_2\mathfrak{g}$.

La solution ${}_2\mathfrak{g}$ de (11) satisfaisant aux conditions du problème considéré peut être déterminée sans difficultés essentielles. Le résultat est que ${}_2\mathfrak{g}$ est la somme de termes qui s'annulent pour $r \to \infty$ comme $r^{-\alpha}$ avec $\alpha \geq 3$. Il s'ensuit que le dernier terme de (7) ne contribue pas à l'énergie totale E′ du champ que nous avons considéré ici ([5]) et l'on aura finalement.

$$\text{(12)} \qquad E' = 2E.$$

Ce résultat n'aurait naturellement pas de sens si le champ défini par (8), (9) ne convergeait pas dans les approximations d'ordres $n \geq 2$. L'approximation d'ordre $n = 2$ a été discutée en détail par l'un des auteurs de la présente Note (Schœpf) et le résultat qui sera publié prochainement est positif : Les ${}_2\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ sont partout réguliers et leur comportement asymptotique pour $r \to \infty$ est raisonnable.

On remarquera enfin que le champ non stationnaire considéré ici n'a qu'un intérêt théorique. Mais il nous semble que le résultat auquel nous sommes arrivés est utile car il montre clairement que l'adoption d'une forme physiquement correcte de la loi de conservation d'énergie et impulsion devra être basée sur la discussion des champs non stationnaires.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) C. MØLLER, *Ann. Physics*, 4, 1958, p. 347.

(2) J. L. SYNGE, *Relativity. The special theory*, Amsterdam, 1956, p. 366.

(3) Le ${}_1\mathfrak{g}^{\mu\nu}$ général dépend des deux fonctions d'ondes arbitraires. *Voir* A. PAPAPETROU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 49.

(4) A. PAPAPETROU, *Ann. Physik*, 20, 1957, p. 399.

(5) Dans le cas du champ de Schwarzschild le dernier terme de (7) contribue à l'énergie totale, de sorte qu'on a finalement E′=E.

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Sur la représentation des contributions matérielle et électromagnétique dans une théorie purement géométrique.* Note de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. La théorie d'Einstein-Schrödinger est basée sur un principe variationnel portant sur le seul tenseur de Ricci, $R_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}_{\mu\nu\rho}$. Dans cette version, on suppose habituellement que le courant est représenté par le tenseur

$$\varphi_{\mu\nu\rho} = \partial_\mu g_{\underset{\vee}{\nu\rho}} + \partial_\rho g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + \partial_\nu g_{\underset{\vee}{\rho\mu}} \qquad \left(\partial_\rho \sqrt{-g}\,.\,g^{\underset{\vee}{\mu\rho}} = 0\right)$$

qui satisfait en première approximation les conditions

$$(1) \qquad \square\, \varphi_{\mu\nu\rho} \approx 0 \qquad (\square = \partial^\rho \partial_\rho).$$

a. En utilisant la méthode des singularités, on peut déduire des équations du mouvement d'une particule chargée pour une solution $g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 1/2\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma}\,\partial^\rho \varphi^\sigma$ satisfaisant $\square\,\square\,\varphi^\rho = 0$ d'après (1) [1]. Dans le cas particulier d'une solution harmonique ($\square\,\varphi^\rho = 0$) on ne peut aboutir au mouvement des charges [2]. Cette méthode présente toutefois deux inconvénients : Elle introduit aussi des actions non coulombiennes et, d'autre part, la notion même de singularité contrevient au principe initial de la théorie.

b. La « méthode du tenseur d'énergie » ne peut avoir un sens que dans une retranscription riemannienne des équations du champ. Si $\overset{(a)}{G}_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci formé avec les symboles de Christoffel $\{\ \}_{(a)}$ relatifs à une métrique $a_{\mu\nu}$ arbitraire et si $\overset{(a)}{R}_{\mu\nu}$ désigne la partie complémentaire du tenseur de Ricci général $R_{\mu\nu}$, les équations du groupe symétrique s'écrivent

$$(2) \qquad R_{\underline{\mu\nu}} \equiv \overset{(a)}{G}_{\mu\nu} + \overset{(a)}{R}_{\underline{\mu\nu}} = 0 \qquad \left(\overset{(a)}{S}_\mu{}^\rho \equiv a^{\rho\nu}\,\overset{(a)}{G}_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\,\delta^\rho_\mu\, a^{\alpha\beta}\,\overset{(a)}{G}_{\alpha\beta}\right).$$

Dans une retranscription riemannienne de la théorie, le tenseur

$$(3) \qquad -\chi\,\overset{(a)}{T}_\mu{}^\rho \equiv a^{\rho\nu}\,\overset{(a)}{R}_{\underline{\mu\nu}} - \frac{1}{2}\,\delta^\rho_\mu\, a^{\alpha\beta}\,\overset{(a)}{R}_{\underline{\alpha\beta}}$$

apparaît comme un terme phénoménologique d'impulsion énergie. Les équations dynamiques pour cette métrique $a_{\mu\nu}$ sont alors

$$(3) \qquad \overset{(a)}{\nabla}_\rho\,\overset{(a)}{T}_\mu{}^\rho = 0 \qquad \left(\overset{(a)}{\nabla}_\rho\,\overset{(a)}{S}_\mu{}^\rho \equiv 0\right).$$

Malheureusement, en raison des identités générales de la théorie on constate facilement que ces équations riemanniennes du mouvement (2) se réduisent à une identité sous la seule condition que les conditions relatives au groupe antisymétrique ($R_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0$) soient satisfaites. Autrement dit les conditions (3) sont *identiquement vérifiées* sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux équations $R_{\underline{\mu\nu}} = 0$ du champ de gravitation.

2. Pour élargir les possibilités de la théorie nous avons proposé de construire une densité invariante à l'aide d'une combinaison linéaire des éléments de structure fondamentaux $R_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}{}_{\mu\nu\rho}$, $\tilde{R}_{\mu\nu}$, $P_{\mu\nu} \equiv R^{\rho}{}_{\rho\mu\nu}$, $\tilde{P}_{\mu\nu}$, $\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu}$ [3]. Après discussion des possibilités générales ainsi introduites, on constate qu'une particularisation intéressante consiste à partir de la densité $\mathcal{G}^{\mu\nu} K_{\mu\nu} + \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2$ avec

$$K_{\mu\nu} = W_{\mu\nu}(L) + q(\partial_{\mu}\Gamma_{\nu} - \partial_{\nu}\Gamma_{\mu}) + p\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu},$$
$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}^{\mu}L_{\mu}, \qquad \mathfrak{A}_2 = \sigma\mathcal{G}^{\mu\nu}(\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} - 2\varkappa^2\sqrt{-g}) \qquad \left(L_{\rho} = L^{\sigma}_{\underset{\vee}{\rho\sigma}}\right),$$

$W_{\mu\nu}$ est le tenseur de Ricci formé avec une connexion $L^{\rho}_{\mu\nu}$ à vecteur de torsion nul $\left(L_{\rho} \equiv L^{\sigma}_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = 0\right)$, Γ_{μ} un quadrivecteur normé ($L^{\rho}_{\mu\nu}$ et Γ_{ρ} peuvent se déduire d'une connexion initiale $\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ dont le vecteur de torsion $\Gamma_{\rho} = \Gamma^{\sigma}_{\underset{\vee}{\rho\sigma}}$ est arbitraire). Enfin $\mathfrak{A}_1$ et $\mathfrak{A}_2$ sont les multiplicateurs de Lagrange introduits pour tenir compte de ces conditions *a priori*. Cette extension se réduit à la théorie initiale d'Einstein pour $p = \sigma = 0$, $q = 2/3$ et les équations qu'on obtient par variations $\delta L^{\rho}_{\mu\nu}$, $\delta\Gamma_{\rho}$ et $\delta\mathcal{G}^{\mu\nu}$ s'écrivent [4]

(I*a*) $$\mathcal{G}^{\underset{+-}{\mu\nu}}{}_{;\rho} = -\frac{2}{3}\delta^{\mu}_{\rho}\,\partial_{\sigma}\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\nu\sigma}};$$

(I*b*) $$\partial_{\sigma}\mathcal{G}^{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = k\,\mathcal{G}^{\underset{-}{\sigma\rho}}\,\Gamma_{\sigma}\left(k = \frac{p+\sigma}{q}\right), \quad \mathcal{G}^{\mu\nu}\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} = 2\varkappa^2\sqrt{-g};$$

(II*a*) $$\omega_{\underline{\mu\nu}} \equiv K_{\underline{\mu\nu}} - \sigma(\Gamma_{\mu}\Gamma_{\nu} - \varkappa^2 g_{\underline{\mu\nu}}) = 0;$$

(II*b*) $$\omega_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \equiv K_{\underset{\vee}{\mu\nu}} - \sigma\varkappa^2 g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0.$$

On peut, bien entendu, appliquer à cette version élargie une méthode des singularités. Nous considérerons seulement ici la retranscription riemannienne acheminant à la définition géométrique d'un tenseur d'impulsion-énergie. En introduisant comme précédemment une décomposition riemannienne de $W_{\mu\nu}$, on met en évidence un nouveau tenseur $\overset{(a)}{T}{}_{\mu}{}^{\rho}$ dont la divergence $\overset{(a)}{\nabla}_{\rho}\,\overset{(a)}{T}{}_{\mu}{}^{\rho} \equiv 0$ est identiquement nulle compte tenu des identités de la théorie (identités étendues au cas de cette version élargie) et des seules équations (II*b*). Les équations du champ de gravitation (II*a*) n'interviennent pas. Cette conclusion valable dans ce cas semi-particulier est vraie pour une métrique $a_{\mu\nu}$ quelconque et pour une fonction d'action linéaire générale [5].

3. Supposons maintenant qu'en utilisant les seules variations $\delta\Gamma^{\rho}_{\mu\nu}$ et $\delta\Gamma_{\rho}$, nous définissions la connexion $L^{\rho}_{\mu\nu}$ par les équations (I*a*) (équations dont nous avons calculé la solution unique sous des conditions que nous supposerons réalisées ici) et le quadrivecteur Γ_{σ} par les conditions (I*b*). Les conditions $\overset{(a)}{\nabla}_{\rho}\,\overset{(a)}{T}{}_{\mu}{}^{\rho} = 0$, compte tenu des identités générales de la théorie, s'écrivent alors

(4) $$ku^{\alpha}\,\partial_{\alpha}u_{\rho} = \varkappa_1 g^{\underset{\vee}{\alpha\rho}}\,\square\,\varphi_{\alpha\beta\rho} + k\varkappa_2 u^{\alpha}\,\square\,\varphi_{\rho\alpha},$$

en supposant, d'après les équations de liaison (I*b*), une proportionnalité entre le vecteur de torsion Γ_{μ} et le courant de convection ρu_{μ} ($u^{\mu}u_{\mu} = 1$; ρ,

densité de charge donnée en chaque point). $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont deux scalaires que nous n'expliciterons pas. Enfin nous avons omis dans (4) des termes en $\partial_\rho \sigma \varkappa^2$ qui ne sont pas essentiels pour l'interprétation de la théorie. Toutefois, ces résultats supposent essentiellement $\omega_{\mu\nu} \neq 0$ (¹) c'est-à-dire un abandon de la méthode variationnelle habituellement admise. Si $\omega_{\mu\nu} = 0$, les équations dynamiques (4) se réduisent, compte tenu de ces condtions [mais non des équations du champ de gravitation (Ia)], à une identité.

En posant

$$g_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu + \partial^\rho \chi_{\mu\nu\rho} \qquad (\chi_{\mu\nu\rho} \text{ antisymétrique en } \mu, \nu, \rho),$$

les équations (Ib) entraînent à l'approximation quasi minkowskienne

$$\square \varphi_\rho - \partial_\rho \mathring{I} = k\Gamma_\rho, \qquad \text{avec} \quad \partial_\rho \varphi^\rho = \mathring{I},$$

$$\square \chi_{\mu\nu\rho} - \partial_\lambda \chi_{\mu\nu\rho\lambda} = \varphi_{\mu\nu\rho}, \qquad \text{avec} \quad \partial_{[\rho} \chi_{\mu]\nu\lambda} + \partial_{[\lambda} \chi_{\nu]\mu\rho} = \chi_{\mu\nu\rho\lambda}.$$

La donnée de Γ_ρ, de $\Gamma^*_\rho = \varepsilon_{\rho\mu\nu\sigma} a^{\mu\alpha} a^{\nu\beta} a^{\sigma\gamma} \Gamma_{\alpha\beta,\gamma} = \left(\sqrt{-a}/6\right) \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} a^{\mu\alpha} a^{\nu\beta} a^{\sigma\gamma} \varphi_{\alpha\beta\gamma}$ doit évidemment être adjointe aux conditions (Ia) retranscrites en formalisme riemannien pour résoudre le problème du mouvement.

La théorie discutée par Treder (¹) se déduit évidemment de celle-ci en posant $k = \varphi_\rho = \dot{I} = 0$, $\chi_{\mu\nu\rho} = \varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} A^\sigma$. Les termes « matériels » (termes en k) disparaissent alors dans (4). Aussi, même en supprimant la restriction $\omega_{\mu\nu} = 0$, Treder ne peut obtenir explicitement des termes d'accélération (termes en $u^\alpha \partial_\alpha u_\rho$) et il est indispensable de faire appel à la méthode des singularités.

En résumé, un élargissement de la théorie permet d'obtenir sans aucune contribution phénoménologique un champ matériel et un champ du type électromagnétique issus d'une représentation géométrique plus complexes mais susceptibles de s'interpréter comme impulsion-énergie dans une retranscription riemannienne. Celle-ci permet d'écrire les équations dynamiques significatives (4). Ces conclusions exigent $\omega_{\mu\nu} \neq 0$ (⁶). En examinant le problème de Cauchy il faut admettre alors outre les données de Cauchy habituelles 4 données supplémentaires.

(¹) J. Treder, *Ann. Phys.*, 19, 1957, p. 369; E. Clauser, *Nuovo cimento*, 7, nº 6, 1958, p. 764.

(²) L. Infeld, *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 17; J. Callaway, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1567.

(³) M.-A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 177.

(⁴) J. Lévy, *Thèse 3ᵉ cycle*, 1957; L. Bouche, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2302.

(⁵) M.-A. Tonnelat, *Contrib. Colloque gravitation*, 1959.

(⁶) Ceci ne revient pas à poser $\omega_{\mu\nu} = \chi T_{\mu\nu}$, $T_{\mu\nu}$ étant un terme phénoménologique donné. On pourrait écrire $\chi T_{\mu\nu} = \omega_{\mu\nu}$, $\omega_{\mu\nu}$ définissant identiquement sans contribution extérieure, l'apport qui apparaît comme phénoménologique dans une retranscription riemannienne.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un modèle des leptons. Interaction électromagnétique et interaction faible.* Note (*) de M. **Kuo-Hsien Tzou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit les interactions électromagnétique et faible dans le modèle des leptons proposé dans la Note précédente. Le courant leptonique de l'interaction faible ressemble exactement au courant électrique de l'électron-muon. La théorie à quatre composantes du neutrino est nécessaire pour la symétrie M et les neutrinos associés à e et à μ sont deux particules d'hélicité opposée.

Dans le modèle unifié des leptons proposé dans la Note précédente I [1], nous introduisons maintenant l'interaction électromagnétique. Comme e et μ semblent être tous deux de pures particules de Dirac, nous ne considérerons que l'interaction minimale avec champ électromagnétique. D'après $\mathcal{L}_\psi$ de (I.9) [équation (9) de la Note I], le lagrangien de cette interaction sera

$$\mathcal{L}_{em} = e j_\lambda A_\lambda, \tag{1}$$

$$\begin{cases} j_\lambda = j_\lambda(m) + j_\lambda(-m), \\ j_\lambda(m) = i\bar{\psi}(m)\gamma_\lambda\psi(m), \qquad \partial_\lambda j_\lambda(m) = 0. \end{cases} \tag{2}$$

A l'aide de (I.5) et (I.6), on montre que

$$\begin{cases} j_\lambda = j_{e\lambda} + j_{\mu\lambda}, \qquad \partial_\lambda j_{e\lambda} = 0, \qquad \partial_\lambda j_{\mu\lambda} = 0, \\ j_{e\lambda} = i\bar{\psi}_e(m)\gamma_\lambda\psi_e(m), \qquad j_{\mu\lambda} = i\bar{\psi}_\mu(m)\gamma_\lambda\psi_\mu(m). \end{cases} \tag{3}$$

Le courant électrique du champ ψ est donc la somme des courants électriques de ses deux « composantes » e et μ.

Quant à l'interaction faible, l'hypothèse du couplage d'un courant faible V — A avec lui-même semble maintenant être bien en accord avec les expériences. Nous adoptons aussi cette hypothèse en posant

$$\mathcal{L}_w = G J J^\dagger, \tag{4}$$

où J est en général composé de parties leptoniques et aussi de parties baryoniques et mésoniques conservant ou non l'étrangeté. Ne précisant d'abord pas la variance de J, nous mettons, dans le présent modèle, comme le courant électrique, la partie leptonique par

$$\begin{cases} J^{(l)} = J^{(l)}(m) + J^{(l)}(-m), \\ J^{(l)}(m) = \bar{\psi}(m)\Omega\varphi, \end{cases} \tag{5}$$

pour l'électron-muon ψ et le neutrino φ. Ω est un opérateur matriciel à déterminer.

La symétrisation M de $J^{(l)}$ dans (5) est un procédé général que nécessite le présent modèle de symétrie M. En effet, $\mathcal{L}_\psi$, $\mathcal{L}_\varphi$ (*voir* I) et j_λ sont tous « M-symétriques »,

$$\{M\}\mathcal{L}_\psi = \mathcal{L}_\psi, \qquad \{M\}\mathcal{L}_\varphi = \mathcal{L}_\varphi, \qquad \{M\}j_\lambda = j_\lambda, \tag{6}$$

c'est-à-dire que ces grandeurs sont toutes invariantes non seulement par la simple substitution $m_1 \to -m_1$, $m_2 \to -m_2$ (symétrisation M), mais aussi par la transformation d'inversion de la masse définie par

$$(7) \qquad m_1 \to -m_1, \qquad m_2 \to -m_2, \qquad \psi(m) \to \gamma_5 \psi(-m), \qquad \varphi \to \gamma_5 \varphi.$$

Comme j_λ, nous supposons que $J^{(l)}$ est M-symétrique aussi,

$$(8) \qquad \{M\} J^{(l)} = J^{(l)}.$$

Cela impose la condition $\gamma_5 \Omega \gamma_5 = -\Omega$, d'où $\Omega = \gamma_\lambda(1 + \alpha\gamma_5)$, α étant une constante. Dans ce cas, on démontre que

$$(9) \qquad \begin{aligned} J_\lambda^{(l)} &= \bar\psi(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi + \bar\psi(-m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi \\ &= \bar\psi(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)\varphi + (M)\bar\psi(m)\gamma_\lambda(1+\alpha\gamma_5)(M)\varphi \\ &= (1+\alpha)\bar\psi_e(m)\gamma_\lambda\psi_\nu + (1-\alpha)\bar\psi_\mu(m)\gamma_\lambda\psi_\omega \\ &= \frac{1+\alpha}{\sqrt{2}}\bar\psi_e(m)\gamma_\lambda(1+\gamma_5)\varphi + \frac{1-\alpha}{\sqrt{2}}\bar\psi_\mu(m)\gamma_\lambda(1-\gamma_5)\varphi. \end{aligned}$$

Les expériences semblent être en bon accord avec l'hypothèse d'une constante de couplage universelle pour tous les courants faibles, universelle jusqu'aux phases relatives même ([2]). On doit donc prendre $\alpha = 0$ dans (9). Le courant leptonique s'exprime alors très simplement par

$$(10) \qquad J_\lambda^{(l)} = \bar\psi(m)\gamma_\lambda\varphi + \bar\psi(-m)\gamma_\lambda\varphi$$

$$(11) \qquad = \frac{1}{\sqrt{2}}\bar\psi_e(m)\gamma_\lambda(1+\gamma_5)\varphi + \frac{1}{\sqrt{2}}\bar\psi_\mu(m)\gamma_\lambda(1-\gamma_5)\varphi.$$

En conclusion, l'interaction faible des leptons basée sur l'hypothèse du self-couplage des courants faibles avec une constante de couplage universelle et sur la symétrie M comporte les caractéristiques essentielles suivantes.

1° Les courants leptoniques dans (11) sont du type V $\pm$ A. e est associé à ν, neutrino d'hélicité négative, et μ associé à ω, neutrino d'hélicité positive. ν et ω sont les deux composantes d'hélicité opposée du neutrino φ. Bien que les courants $(\bar e\nu)$ et $(\bar\mu\omega)$ sont tous du type V-A, l'interaction faible (4) n'est pas universelle du point de vue de l'hélicité. Rosen ([3]) a récemment étudié certaines conséquences du modèle où ν et ω ont différentes hélicités. Il a montré surtout que, dans ce modèle avec (11) pour $J^{(l)}$, le spectre de l'électron de la désintégration du muon n'est pas en désaccord avec les expériences.

2° Malgré le fait que les neutrinos ν et ω sont des particules d'hélicité différente et, par conséquent, l'interaction faible n'est pas une interaction universelle en ce sens, une théorie de l'interaction faible peut toujours se faire en supposant l'existence d'un boson intermédiaire B_λ, car le courant leptonique fondamental est $\bar\psi(m)\gamma_\lambda\varphi + \bar\psi(-m)\gamma_\lambda\varphi$. Dans ce cas, le lagrangien d'interaction faible s'écrit

$$(12) \qquad \mathcal{L}_{w\cdot B} = f J_\lambda B_\lambda + \text{c.h.}$$

Les équations des champs ψ et φ sont alors

$$(13)\quad \begin{cases} \gamma_\lambda \partial_\lambda \psi(m) + m_1 \psi(m) = m_2 \gamma_5 \psi(-m) + ie\gamma_\lambda \psi(m) A_\lambda + f\gamma_\lambda \varphi B_\lambda, \\ \gamma_\lambda \partial_\lambda \varphi = \frac{f}{2} \gamma_\lambda [\psi(m) + \psi(-m)] B_\lambda. \end{cases}$$

3° Cabibbo et Gatto ([4]) ont montré qu'un seul neutrino ne permet pas d'établir la « symétrie L » et que la théorie à deux neutrinos y est nécessaire. Dans le présent modèle des leptons, l'hypothèse d'un seul neutrino (à quatre composantes) est suffisante pour la symétrie M, ceci parce que e et μ eux-mêmes ne sont que deux états d'un seul champ ψ. La théorie à deux composantes du neutrino ne permet pas d'établir la symétrie M dans le présent modèle des leptons.

4° Malgré la différence d'hélicité, ν et ω sont tous deux des « leptons ». Si l'on suppose la conservation des leptons, e^- et μ^- doivent être, eux aussi, tous deux des leptons et e^+ et μ^+ antileptons. Comme ν et ω, e^- et μ^- participent à l'interaction faible aussi par des composantes d'hélicité opposée.

5° Selon (10), le courant leptonique faible ressemble parfaitement au courant électrique de l'électron-muon. Tous deux sont du seul type V. Mais les courants des composantes de ψ et φ, $e\mu\nu\omega$, sont bien du type V-A. Ce type d'interaction résulte simplement et uniquement du principe de la symétrie M dans le présent modèle.

6° Dans (10), $J_\lambda^{(l)}(m) = \overline{\psi}(m)\gamma_\lambda\varphi$ est un vecteur (vis-à-vis de P), tandis que $J_\lambda^{(l)}(-m)$ est pseudo-vecteur. Dans notre modèle des leptons, la non-conservation de la parité est ainsi introduite d'une manière simple par le principe de la symétrie M; elle en est une conséquence. Donc, dans l'hypothèse du self-couplage d'un courant faible, l'interaction faible M-symétrique des leptons ne peut pas conserver la parité, et l'asymétrie y est même au degré maximal. Les deux termes du courant électrique de l'électron-muon, $j_\lambda(m)$ et $j_\lambda(-m)$, au contraire, sont tous deux des vecteurs.

(*) Séance du 7 novembre 1960.

([1]) K. H. Tzou, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2659.

([2]) *Voir* par exemple M. Gell-Mann, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 834.

([3]) S. P. Rosen, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 613.

([4]) N. Cabibbo et R. Gatto, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 114.

(*Institut Henri-Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'équivalence entre information et entropie dans le rapport* $1/k \ln 2$. Note (*) de M. Olivier Costa de Beauregard, présentée par M. Louis de Broglie.

On oppose les caractères très fictifs des mécanismes proposés pour la transition *information → néguentropie*, et très convaincants des analyses de la transition *néguentropie → information.*

1. La Relativité restreinte et la Théorie des quanta ont bien montré que la valeur très grande ou très petite d'une constante universelle exprimée en unités adaptées à la Physique de l'échelle humaine peut dissimuler l'existence de phénomènes importants.

Ainsi, représenté sur un diagramme d'espace-temps gradué en centimètres et en secondes, le cône isotrope de Minkowski apparaît très aplati : la région « ailleurs » semble écrasée entre les régions « passé » et « futur ». Dans la formule

$$\Delta x = \pm c \Delta t, \tag{1}$$

la Physique classique avait implicitement fait $c \to \infty$: la région *ailleurs* se trouvait ainsi évacuée du diagramme d'espace-temps.

Semblablement, dans la formule quantique

$$W = h\nu, \tag{2}$$

la constante h est très petite en unités « anthropomorphiques »; les classiques avaient implicitement fait $h \to 0$; et, suivant qu'alors ils maintenaient W ou ν constants, ils évacuaient l'aspect ondulatoire de la Mécanique ($\nu \to \infty$) ou l'aspect quantifié de l'Optique ($W \to 0$).

Il est peut-être permis de se demander si quelque chose d'analogue ne s'est pas produit du fait de la petitesse de la constante $k \ln 2$ convertissant en unités thermodynamiques d'entropie l'unité naturelle d'information, le « bit » :

$$\Delta S = k \ln 2 \, \Delta I, \qquad k \ln 2 \simeq 10^{-16} \text{ C. G. S.} \tag{3}$$

2. Ainsi, anthropomorphiquement parlant, acquérir de l'information ne coûte pas cher en néguentropie, tandis que produire de la néguentropie coûte très cher en information. Le stade pré-cybernétique de la Physique avait implicitement fait dans cette question $k \to 0$, d'où il suivait : *a.* que l'*observation néguentropie → information* était considérée comme gratuite; *b.* que l'*action libre information → néguentropie* était considérée comme une impossibilité physique et comme une illusion psychologique. Ce sont là, très exactement, les deux aspects symétriques de la « théorie de la conscience épiphénomène ». L. Brillouin, par exemple, a beaucoup insisté

sur la nécessité de ne plus négliger le coût de l'information en néguentropie [1]; ici, nous voulons insister symétriquement sur la *nécessité logique* de ne pas sous-estimer le problème impliqué dans la conversion de l'information en néguentropie.

Ce problème n'a encore été traité que par prétérition; soit qu'on raisonne, en Cybernétique proprement dite, à l'échelle humaine, et qu'alors le problème d'infuser de la néguentropie dans une machine (par exemple en appuyant sur des touches) escamote la difficulté essentielle dans l'inconnu de l'organisme de l'opérateur; soit au contraire qu'avec les Maxwell [2], Smoluchowski [3], Szilard [4], Demers [5], Gabor [6], Brillouin [7] on s'attaque au problème fondamental, et qu'on retombe toujours sur l'idéale cloison parfaitement impénétrable, sans masse, sans frottement et sans capacité calorifique [3] qui (comme le fut l'*éther luminifère*) est un chimérique hybride de matériel et d'immatériel. Si peu qu'on restitue de masse à cette cloison impénétrable, on retombe sur la difficulté macroscopique : le contrôle de grandes énergies au moyen d'une énergie petite *mais non nulle*. Tant que la Cybernétique n'aura pas affranchi du *premier principe* le contrôle du *second principe*, le « démon de Maxwell » ne pourra pas être « exorcisé » [7] et les discours relatifs à la transition *information → néguentropie* seront vains. *Nous proposons d'exclure l'idéale cloison de Maxwell et de ses successeurs pour des raisons analogues à celles qui ont fait rejeter l'éther luminifère, et de voir ce qui suivra de là.*

3. Remarquons que le mot *information* n'a pas la même signification dans les deux transitions *néguentropie → information* et *information → néguentropie*, c'est-à-dire dans le problème de l'observation et dans celui de l'action. Dans le premier cas, information signifie *acquisition de connaissance* : c'est le sens aujourd'hui courant. Dans le second cas, information signifie *pouvoir d'organisation* : c'est l'ancien sens aristotélicien. *Postuler avec la Cybernétique la réciprocité de la transition* néguentropie ⇄ information, *c'est admettre* ipso facto *une connexion effective entre les deux significations, « moderne » et « aristotélicienne », du mot information.*

Si maintenant on examine les expériences de pensée par lesquelles les auteurs ont illustré les deux transitions *néguentropie → information* et *information → néguentropie*, une disparité radicale saute aux yeux : autant les premières [par exemple, mesure d'une longueur, lecture d'une bande codée en langage binaire [8], etc.] semblent décrire fidèlement les faits et entraînent l'adhésion, autant les secondes (reposant presque toutes sur l'emploi de la cloison à la Maxwell) semblent irréelles et chimériques. Vue à ce niveau, la Cybernétique se retrouve dans la situation de toute la Physique antérieure : l'*observation* semble aller de soi, tandis que l'*action* semble soulever en dernière analyse d'insurmontables difficultés.

Nous pensons que la solution de ce paradoxe implique d'abord l'existence d'une contingence réelle des lois fines de la Nature, et nous retiendrons en faveur de cette thèse les arguments de Poincaré [9] et de A. Landé [10].

Ensuite, nous *postulerons* que la clé élémentaire de la transition *information → néguentropie* est un lestage à la Bayes des probabilités intrinsèques *de prédiction* (11). Compte tenu de ce que nous avons récemment redit (12) sur le principe des actions retardées, cela équivaut à lier les actions retardées au processus (si patent) de l'observation et les actions avancées au processus (si caché) de l'action. Cette idée a déjà été proposée par L. Fantappié (13), mais sans le contexte (à notre avis indispensable) ici présenté.

4. En bref, nous pensons que la réciprocité de la transition *néguentropie → information* correspond à une symétrie réelle des processus de l'observation et de l'action, symétrie qui se trouvait masquée par la petitesse de la constante $k \ln 2$ en unités anthropomorphiques, et niée (à tort) lorsqu'on fait dans (3) $k = 0$.

Or, par ailleurs, cette symétrie semble inscrite en physiologie nerveuse (quasi-symétrie des appareils sensitif et moteur) et en psychologie (les témoignages de la conscience cognitive et de la conscience volontaire sont aussi clairs l'un que l'autre). Remarquons bien que, compte une fois tenu des aberrations des instruments et des sens, toute la science pré-cybernétique repose essentiellement sur le témoignage de la conscience cognitive.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *La science et la théorie de l'information*, Paris, 1959.

(2) *Théorie de la chaleur*, Londres, 1871, p. 328.

(3) *Physik. Z.*, 13, 1912, p. 1069.

(4) *Z. Physik*, 53, 1929, p. 840.

(5) *Canadian J. Research*, 22, 1944, p. 24; 23, 1945, p. 47.

(6) *M. I. T. lectures*, 1951.

(7) Réf. (1), chap. XIII.

(8) Réf. (1), p. 179, 182, 197, 199 et 255.

(9) *Calcul des probabilités*, Introduction, III; *Science et Méthode*, chap. IV, § 1.

(10) *From dualism to unity in quantum physics*, Cambridge, 1960, chap. I, § 2.

(11) Cette hypothèse devrait *en principe* pouvoir être testée en physiologie nerveuse; il va sans dire que c'est au niveau quantique que nous plaçons *a priori* la statistique essentielle.

(12) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2484.

(13) *Teoria unitaria del mondo fisico e biologico*, Rome, 1944, chap. II.

THERMODYNAMIQUE. — *Etude thermodynamique du système étain-zinc.* Note (*) de MM. **Marc Génot** et **Raoul Hagège**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système étain-zinc par calorimétrie continue permet d'obtenir l'enthalpie des corps purs en fonction de la température et l'enthalpie de mélange en fonction de la concentration avec leurs précisions respectives.

Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques du système étain-zinc au moyen de la méthode calorimétrique décrite dans une précédente Note [1] en nous attachant à mettre en évidence la précision des résultats obtenus. Cette méthode permet par enregistrement simultané de la température de l'échantillon et de celle du liquide calorimétrique, d'obtenir pour un alliage étain-zinc de composition déterminée la courbe complète donnant son enthalpie en fonction de la température en une seule expérience.

Pour que les mesures calorimétriques continues restent précises pour des températures de l'échantillon assez basses (150° C) où les échanges de chaleur deviennent très lents, nous avons surveillé soigneusement l'adiabaticité du calorimètre. Par ailleurs, les creusets en verre pyrex qui contiennent les échantillons et qui obligent à corriger les résultats ont été amincis à l'acide fluorhydrique pour que la correction soit la plus faible possible.

Pour que des erreurs éventuelles puissent se compenser dans la détermination des chaleurs de mélange, nous avons adopté un poids constant de métal (195 g) et un poids sensiblement constant pour l'ensemble du creuset et de la gaine du thermocouple (11,5 g). La correction est calculée en prenant 0,23 cal/g pour la chaleur spécifique du verre pyrex entre 200 et 450°.

Les résultats de nos mesures sur les métaux purs sont rassemblés dans le tableau I. Les enthalpies sont calculées par rapport à un état de référence à 198° C. Nous avons indiqué pour la moyenne de plusieurs mesures l'écart moyen et comparé nos valeurs aux données de Kelley [1] qui sont obtenues par sélection bibliographique. L'accord est excellent et nous pouvons admettre une précision moyenne de $\pm$ 40 cal/mol, soit un peu plus de 1 % sur les enthalpies des métaux purs à 450°. Aux températures inférieures, cette précision varie suivant une loi assez difficile à déterminer, mais elle a d'ailleurs beaucoup moins d'intérêt pour la suite de l'étude.

Chaleurs de fusion. — Nous obtenons :

— pour l'étain L = 1 720 $\pm$ 20 cal/mol, en bon accord avec Kelley [1] (1 720 cal/mol) et Kubaschewski [3] (1 690 $\pm$ 30 cal/mol);

— pour le zinc L = 1 750 $\pm$ 20 cal/mol, en bon accord avec Kelley [2] (L = 1 765 $\pm$ 20 cal/mol), Kubaschewski [3] (1 740 $\pm$ 30 cal/mol).

Nous avons ensuite étudié par calorimétrie continue 23 alliages différents couvrant l'ensemble du système étain-zinc.

TABLEAU I.

	Étain.				Zinc.			
T°C.	ΔH^T_{198} Kelley (cal/mole).	Kelley. Précision (cal/mole).	ΔH^T_{198} moyen (cal/mole) (*).	Écart moyen (cal/mole).	ΔH^T_{198} Kelley (cal/mole).	Kelley. Précision (cal/mole).	ΔH^T_{198} exp. (cal/mole) (**).	Écart (cal/mole) (***).
198...	0	0	0	0	0	0	0	0
208...	74	0,7	69	3	65	0,3	61	— 4
218...	149	1,5	137	6	131	0,7	124	— 7
232...	250	2,5	240	20	222	1	216	— 6
232...	1 970	60	1 960	28	–	–	–	–
260...	2 180	65	2 180	37	404	2	392	—12
290...	2 400	72	2 400	50	606	3	597	— 9
320...	2 615	78	2 605	47	809	4	822	+13
350...	2 835	84	2 830	50	1 013	5	1 001	—12
380...	3 055	90	3 050	37	1 220	6	1 228	+ 8
420...	3 340	100	3 340	40	1 494	7,5	1 505	+11
420...	–	–	–	–	3 259	32	3 250	— 9
450...	3 565	105	3 550	30	3 488	35	3 460	—28

(*) Moyenne de quatre mesures.
(**) Une seule mesure.
(***) Écart par rapport aux données de Kelley.

On peut d'abord tracer sur un diagramme les courbes isothermes de l'enthalpie aux différentes concentrations pour des températures comprises entre 198 et 450° C, ce qui permet d'obtenir en particulier le diagramme d'équilibre température-composition en excellent accord avec celui donné par Hansen [4]. La composition eutectique déterminée avec précision par cette méthode : 85,6 % atomique d'étain est très légèrement supérieure à celle choisie par Hansen (85 %).

Pour mettre en équation les valeurs expérimentales de l'enthalpie de mélange, nous avons utilisé une équation dérivée d'un modèle de Van Laar généralisé pour tout le domaine de concentration. Les calculs donnent :

$$(1)\qquad \Delta H = \left[\frac{5\,740}{1+2,5x} + \frac{2\,350(x-0,44)}{1+8,15(x-0,44)^2} + 308\right]x(1-x),$$

$$(2)\qquad \overline{\Delta H}_{Zn} = \left\{\frac{20\,100}{(1+2,5x)^2} + \frac{2\,350(4,57x^2-2,02x-0,56)}{[1+8,15(x-0,44)^2]^2} + 308\right\}x^2,$$

où x est le titre atomique en étain, ΔH est l'enthalpie de mélange, et $\overline{\Delta H}_{Zn}$ est l'enthalpie partielle de mélange du zinc.

L'analyse statistique appliquée aux écarts entre ΔH expérimental et ΔH calculé par l'équation (1) fait ressortir un écart moyen nul et un écart type $\sigma = 33$ cal. Cet écart type est confirmé par l'imprécision moyenne de $\pm$ 40 calories donnée pour l'enthalpie des métaux purs à 450°.

Dans le tableau II nous donnons les valeurs de ΔH et $\overline{\Delta H}_{Zn}$ à différentes concentrations calculées d'après les équations (1) et (2).

TABLEAU II.

x	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
ΔH	410	590	690	740	750	710	600	420	220	0
$\overline{\Delta H}_{Zn}$	130	340	510	630	800	1 170	1 580	1 900	2 150	2 250

Ces valeurs sont en accord avec Œlsen (7) et Träger (8). Elles concordent parfaitement avec celles de Lumsden (5) et Taylor (6) (méthode des forces électromotrices) et avec celles de Kleppa (9) (méthode calorimétrique), sauf pour les valeurs 0,3, 0,4 et 0,5 de x où tous les résultats des auteurs cités divergent fortement. Cette divergence peut s'expliquer par une tendance du liquide à démixtion dans ce domaine de concentration.

Nous utiliserons donc nos résultats sur l'enthalpie de mélange, avec leur précision, pour la détermination des activités que nous comptons exposer dans une prochaine Note.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) M. GENOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1499.

(2) K. KELLEY, *Contributions to the data on theoretical metallurgy X*, Bureau of Mines, Bulletin 476, 1949.

(3) O. KUBASCHEWSKI et L. L. ÉVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1956.

(4) HANSEN, *Constitution of Binary alloys*, Mac Graw Hill, 1958.

(5) J. LUMSDEN, *Thermodynamics of Alloys*, Institute of Metals, 1952.

(6) N. W. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 2865.

(7) W. ŒLSEN, *Z. Metallkunde*, 48, n° 1, 1957, p. 1.

(8) H. TRÄGER, *Die Empfidlichkeit und die Wiederholbarkeit der Messurgen mit dem Klein Kalorimeter* (*Res-Thèse*, Clausthal, 1959).

(9) O. J. KLEPPA, *Acta Metallurgica*, 6, 1958, p. 225.

ÉLECTRICITÉ. — *Résonance série avec condensateur non linéaire.* Note de M. **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur présente une méthode graphique pour déterminer les courbes de résonance série dans un système avec condensateur non linéaire, en tenant compte de la variation de la surtension du circuit en fonction de la valeur du condensateur variable d'accord et de la tension aux bornes du condensateur non linéaire.

Soit un circuit série comprenant : une self L de surtension Q_L un condensateur non linéaire (à diélectrique ferroélectrique) C_1 de surtension Q_{C_1} avec, en parallèle sur celui-ci, un condensateur variable à air C_2, de pertes négligeables.

Ce circuit est alimenté par une tension alternative, d'amplitude E et de pulsation ω. Soit V l'amplitude de la tension aux bornes des deux condensateurs C_1 et C_2.

Dans une précédente Note (1) nous avons donné une construction graphique simple permettant le tracé des courbes de résonance $V(C_2)_E$. Cette méthode ne donne pas de bons résultats quantitatifs; cela tient au fait que :

— la surtension Q_C de l'ensemble $(C_1 + C_2)$ varie avec C_2 à V constant;

— la surtension Q_{C_1} du condensateur non linéaire varie avec la tension V.

Pour tenir compte de ces variations, nous proposons la méthode suivante :

1° On détermine expérimentalement au pont de Sauty les composantes capacitives et résistives du condensateur non linéaire,

$$C_1(V) \quad \text{et} \quad R_1(V), \tag{1}$$

on en déduit

$$Q_{C_1}(V), \tag{2}$$

en posant

$$Q_{C_1} = \frac{1}{R_1 C_0 \omega} \qquad \text{avec} \quad C_0 = \frac{1}{L\omega^2}.$$

2° La surtension Q_{C_1} de l'ensemble des deux condensateurs, à V constant, est approximativement égale à

$$Q_C \approx \frac{Q_{C_1}}{k^2} \qquad \text{avec} \quad k = \frac{C_1}{C_1 + C_2}.$$

On trace alors, d'après (1), le faisceau des courbes

$$k(V)_{C_2}, \tag{3}$$

C_2 étant le paramètre; puis, d'après (2) et (3) :

$$Q_C(V)_{C_2}. \tag{4}$$

3° E étant fixé, on trace point par point $V(Q_c)_m$ d'après la relation classique

$$(5)\quad V=\sqrt{\frac{Q_C^2+m^2}{Q_C^2(1-m)^2+\left(1+\frac{Q_C}{Q_L}\right)^2 m^2}},\qquad m=\frac{C_1+C_2}{C_0}\ \text{étant le paramètre.}$$

4° On superpose les faisceaux de courbes (4) et (5) en faisant correspondre leurs axes. Les points d'intersection permettent de définir les courbes de résonance :

$$(6)\qquad V(m)_{C_2}.$$

5° D'après (6) on trace les courbes

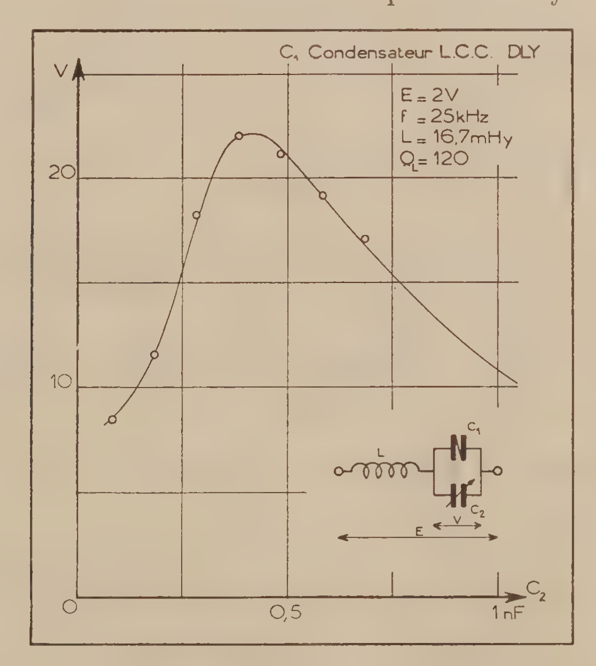
$$(7)\qquad V(C_1)_{C_2}.$$

6° On superpose (1) et (7) en faisant correspondre leurs axes. Les points d'intersection fournissent

$$V(C_2)$$

qui est la courbe de résonance cherchée.

La figure montre le tracé expérimental d'une telle courbe de résonance ainsi que les points calculés par cette méthode à partir de l'étude expérimentale d'un condensateur non linéaire au pont de Sauty.



(¹) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 180.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Recherche d'équations aux différences finies pour des points situés sur une distribution superficielle de charges. Cas des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gilard**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons une fonction ψ vérifiant dans chacune des deux régions $(+)$ et $(-)$ l'équation aux dérivées partielles

$$(1) \qquad \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{k}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\psi(r, z) = 0$$

et sur la surface (S) les relations

$$\frac{\partial \psi_{+}}{\partial t} - \frac{\partial \psi_{-}}{\partial t} = g, \qquad \frac{\partial \psi_{+}}{\partial n} - \frac{\partial \psi_{-}}{\partial n} = 0,$$

où g est une fonction donnée et continue en tout point de la surface.

Pour des systèmes de révolution en électrostatique, la fonction flux Φ créée par une distribution superficielle vérifie ces conditions avec $k = -1$, $g = \pm 2\pi r\sigma/\varepsilon_0$ [1]. Le potentiel correspond à $k = 1$. Nous allons déterminer des équations aux différences finies pour des points situés sur des surfaces (S) particulièrement intéressantes :

1. *Surface (S) dont la méridienne est une droite perpendiculaire à l'axe de révolution.* — Dans chacune des deux régions $\psi_{(+)}$ et $\psi_{(-)}$ nous pouvons effectuer un développement en série de Taylor au voisinage de O jusqu'aux termes du quatrième ordre, soit

$$(2) \quad \left\{\begin{aligned}
\psi_{(+)} = {} & \psi_{0(+)} + r\,\psi^{(1)}_{r(+)} + z\,\psi^{(1)}_{z} + \frac{1}{2}\left[r^2\,\psi^{(2)}_{r^2(+)} + 2rz\,\psi^{(2)}_{rz} + z^2\,\psi^{(2)}_{z^2(+)}\right] \\
& + \frac{1}{6}\left[r^3\,\psi^{(3)}_{r^3(+)} + 3r^2z\,\psi^{(3)}_{r^2z} + 3rz^2\,\psi^{(3)}_{rz^2(+)} + z^3\,\psi^{(3)}_{z^3}\right] \\
& + \frac{1}{24}\left[r^4\,\psi^{(4)}_{r^4(+)} + 4r^3z\,\psi^{(4)}_{r^3z} + 6r^2z^2\,\psi^{(4)}_{r^2z^2(+)} + 4rz^3\,\psi^{(4)}_{rz^3} + z^4\,\psi^{(4)}_{z^4(+)}\right], \\
\psi_{(-)} = {} & \psi_{0(-)} + r\,\psi^{(1)}_{r(-)} + z\,\psi^{(1)}_{z} + \frac{1}{2}\left[r^2\,\psi^{(2)}_{r^2(-)} + 2rz\,\psi^{(2)}_{rz} + z^2\,\psi^{(2)}_{z^2(-)}\right] \\
& + \frac{1}{6}\left[r^3\,\psi^{(3)}_{r^3(-)} + 3r^2z\,\psi^{(3)}_{r^2z} + 3rz^2\,\psi^{(3)}_{rz^2(-)} + z^3\,\psi^{(3)}_{z^3}\right] \\
& + \frac{1}{24}\left[r^4\,\psi^{(4)}_{r^4(-)} + 4r^3z\,\psi^{(4)}_{r^3z} + 6r^2z^2\,\psi^{(4)}_{r^2z^2(-)} + 4rz^3\,\psi^{(4)}_{rz^3} + z^4\,\psi^{(4)}_{z^4(-)}\right].
\end{aligned}\right.$$

La condition $(\partial\psi_{(+)}/\partial t) - (\partial\psi_{(-)}/\partial t) = g(r)$ développée en série de Taylor par rapport à r au voisinage de O nous impose les relations

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} [\psi^{(1)}_{r(+)} - \psi^{(1)}_{r(-)}] = g, \\ [\psi^{(2)}_{r^2(+)} - \psi^{(2)}_{r^2(-)}] = g^{(1)}_r, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \\ [\psi^{(n)}_{r^n(+)} - \psi^{(n)}_{r^n(-)}] = g^{(n-1)}_r. \end{array}\right.$$

$g^{(f-1)}_r$ désignant la dérivée $(n-1)^{\text{ième}}$ de la fonction g par rapport à r au point O. En écrivant (2) pour les huit points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nous obtenons huit équations qui, associées à (3), nous donnent

$$(4)\quad 24[(2)+(4)-2(O-)] = 12h^2[\psi^{(2)}_{r^2(+)} + \psi^{(2)}_{r^2(-)}] + h^4[\psi^{(4)}_{r^4(+)} + \psi^{(4)}_{r^4(-)}] + 12h^2 g^{(1)}_r - h^4 g^{(3)}_r.$$

$$(5)\quad 6[(2)-(4)] = 6h[\psi^{(1)}_{r(+)} + \psi^{(1)}_{r(-)}] - h^3[\psi^{(3)}_{r^3(+)} + \psi^{(3)}_{r^3(-)}] + 6hg - h^3 g^{(2)}_r,$$

$$(6)\quad 12[(5)+(6)+(7)+(8)-2((1)+(2)+(3)+(4))+4(O+)] = -12h^2 g^{(1)}_r - h^4 g^{(3)}_r + 6h^4[\psi^{(4)}_{r^2 z^2(+)} + \psi^{(4)}_{r^2 z^2(-)}],$$

$$(7)\quad 3[(5)+(6)-(7)-(8)-2(2)+2(4)] = -6hg - 3h^3[\psi^{(3)}_{rz^2(+)} + \psi^{(3)}_{rz^2(-)}] - h^3 g^{(2)}_r,$$

$$(8)\quad (24)[(1)+(3)-(O+)-(O-)] = 12h^2[\psi^{(2)}_{z^2(+)} + \psi^{(2)}_{z^2(-)}] + h^4[\psi^{(4)}_{z^4(+)} + \psi^{(4)}_{z^4(-)}].$$

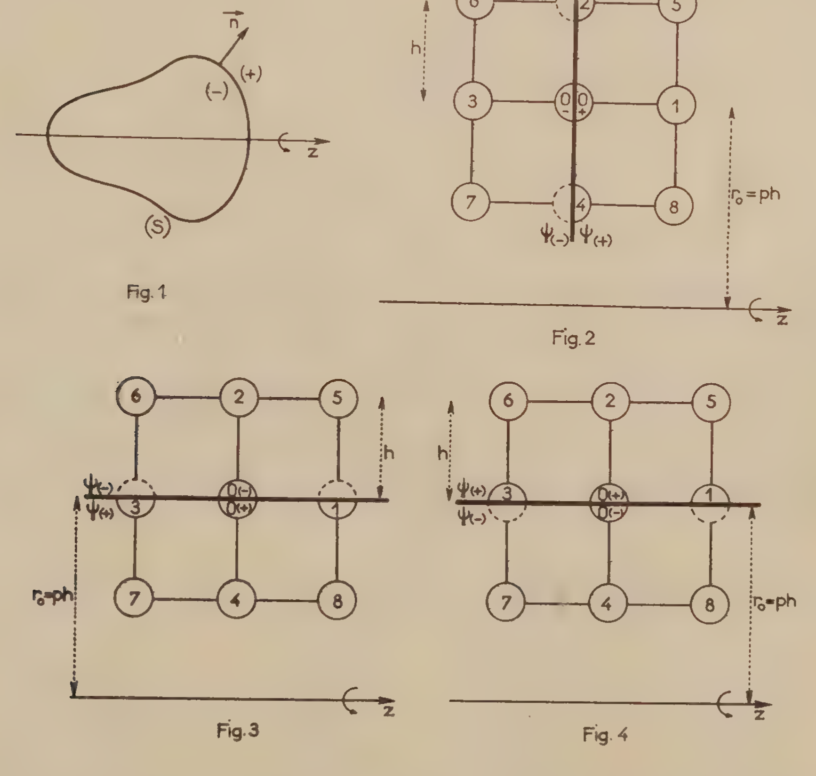


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3 Fig. 4

L'équation (1) appliquée à chacune des deux régions (+) et (—), et ses dérivées par rapport à r, r^2, z^2 nous permettent d'écrire quatre nouvelles relations. En éliminant les huit inconnues $[\psi^{(1)}_{r(+)} + \psi^{(1)}_{r(-)}]$,

$[\psi^{(2)}_{r^2(+)} + \psi^{(2)}_{r^2(-)}]$, etc. entre ces neuf équations, nous obtenons l'expression cherchée :

$$(9)\quad 24p(28p^2+4k^2+6k)(O+)$$
$$= 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)]$$
$$+[48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)]$$
$$+[48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)]$$
$$+2(96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k)(2)$$
$$+2(96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k)(4)$$
$$-24p(12p^2-k^2-4k)(O-)-k[48p^2-5k^2-10k+8]\left[2hg+\frac{h^3}{3}g_r^{(2)}\right]$$
$$+p[16p^2+3k^2+2k]\left[6h^2g_r^{(1)}+\frac{h^3}{2}g_r^{(3)}\right].$$

2. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite parallèle à l'axe de révolution.* — Un calcul similaire au précédent nous donne

$$12[56p^3-12kp^2+6k^2p+16kp-3k^2-k^3-2k](O+)$$
$$= [48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+k^3+8k^2+4k][(5)+(6)]$$
$$+[48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-k^3-8k^2-4k][(7)+(8)]$$
$$+12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)]$$
$$+2(96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k)(2)$$
$$+2(96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k)(4)$$
$$-12[24p^3+12kp^2+4k^2p+4kp+3k^2+k^3+2k](O-)$$
$$-\left[96p^3+6k^2p+36kp+3k^3+14k^2+8k+\frac{4k^2+8k^3+5k^4+k^5}{2p^2}\right]h^2g_z^{(1)}$$
$$-\frac{1}{12}[96p^3+48kp^2+6k^2p+36kp-k^3+22k^2+8k]h^4g_z^{(3)}.$$

On obtiendrait la valeur de $(O+)$ dans le cas de la figure 4 en changeant, dans la relation (10), p en $-p$ dans les coefficients de $(O+)$, (O —, $g_z^{(1)}$, $g_z^{(3)}$ changés de signe.

Dans la pratique, il est souvent possible de calculer la valeur de la discontinuité $\delta = (O+) - (O-)$ et, par conséquent, d'obtenir $(O+)$ en fonction des huit points voisins. Lorsque $\delta = 0$, $g = 0$, on retrouve les équations aux différences finies habituelles [2].

(*) Séance du 28 novembre 1960.

[1] *Voir* É. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

[2] É. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *L'effet de forme dans les diagrammes* DS *des très petits cristaux homoatomiques* CFC. Note de M. **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des formes cubiques, cubo-octaédriques, parallélépipédiques et rhomboédriques sont envisagées. Il est montré que l'effet recherché, toujours faible, n'est guère sensible pour des formes massives.

Une étude antérieure [1] a montré que les maximums de la fonction d'interférence des diagrammes DS des très petits cristaux CFC homoatomiques peuvent subir de légers décalages, vis-à-vis de la position qu'ils occupent pour un édifice indéfini. Il est utile de s'assurer que cet effet n'est pas dû à la *forme* des cristallites.

Dans ce but, nous avons calculé [2] par la formule de Debye [3] la fonction d'interférence G de cristaux ayant les formes suivantes : cubiques, presque sphériques (cubo-octaédriques), parallélépipédiques [les faces étant des plans (100), puis (111)] et rhomboédriques. Cette gamme comporte ainsi des formes « arrondies », « pointues », et « aplaties ». Nous avons toutefois limité le rapport des dimensions extrêmes à 2,5 ou 3; des valeurs plus élevées paraissent peu compatibles avec une *absence d'orientation* moyenne des cristaux.

La figure 1 montre que l'aspect du diagramme dépend beaucoup plus du *nombre d'atomes* que de la forme du cristal. A signaler, toutefois, une anomalie de l'intensité de l'anneau (200) pour un cristal d'une soixantaine d'atomes en forme de plaquette limitée par des plans (100); le renforcement de ce maximum se solde par un élargissement sinon un dédoublement apparent du pic (111) et peut ainsi entraîner des conclusions erronées dans la détermination du grain des films très minces qui seraient formés de tels cristaux.

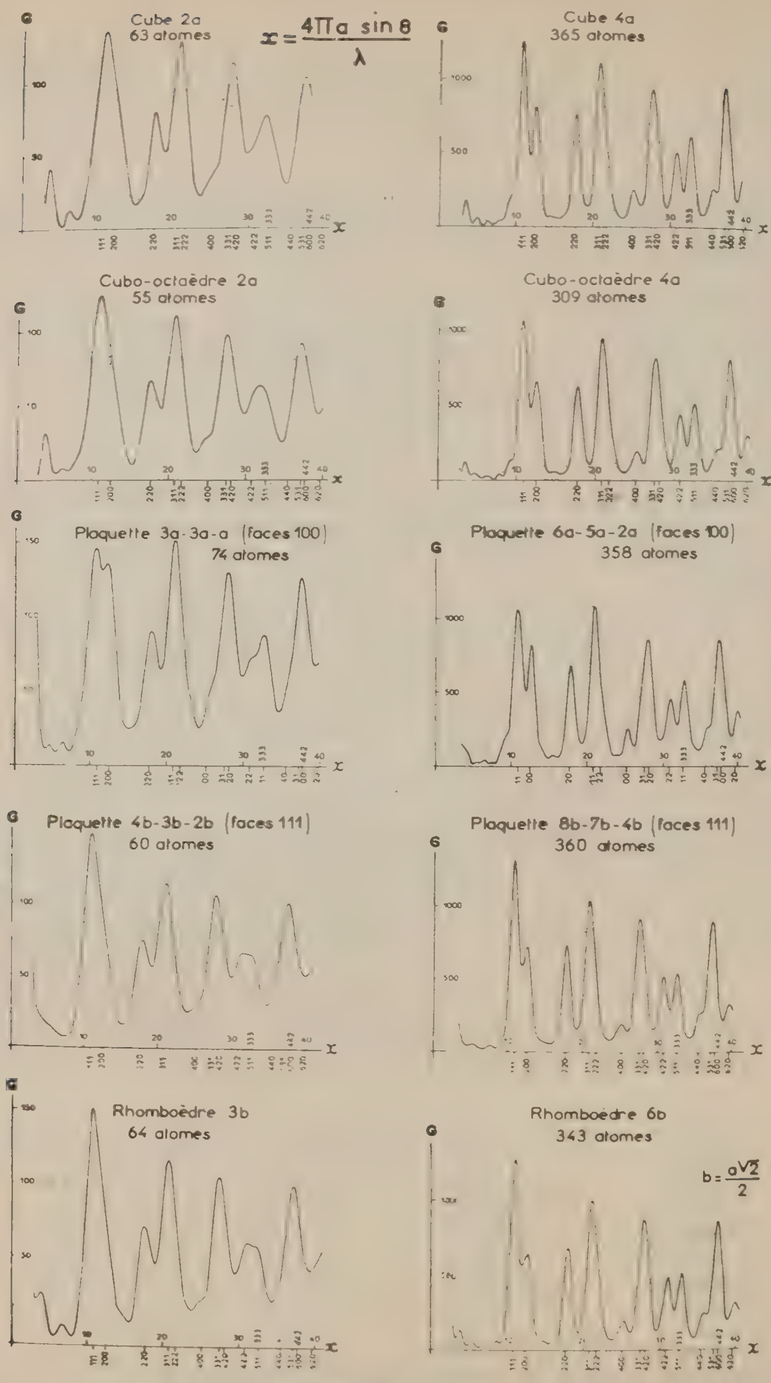
Une étude locale (*fig.* 2) faite au voisinage de l'anneau (111) (le seul pratiquement accessible par la diffraction des électrons) est destinée à préciser l'influence de la forme du cristal sur la position de ce maximum.

Tableau I.

Décalages relatifs.

Cube.	Cubo-octaèdre.	Plaquette III.	Rhomboèdre.
63 atomes	55 atomes	60 atomes	64 atomes
+ 2 %	+ 2,1 %	+ 1,1 %	+ 1,1 %
365 atomes	309 atomes	360 atomes	343 atomes
− 0,4 %	− 0,55 %	− 0,23 %	− 0,14 %

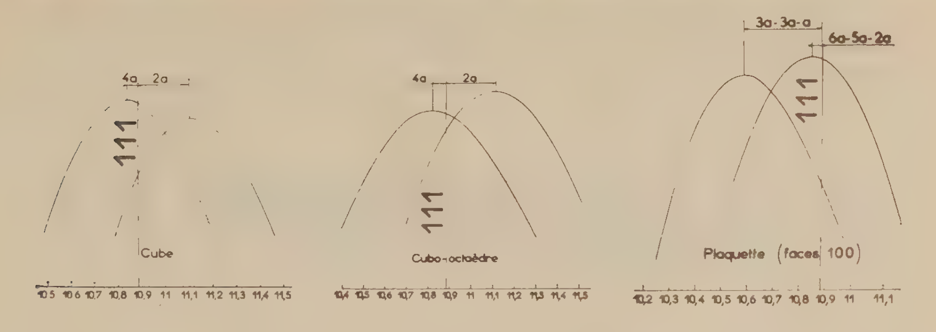
Le tableau I précise les résultats de cette étude; nous avons compté positivement les décalages vers les grands diamètres. Tant que les formes



Cube 2a
63 atomes
$x = \frac{4\pi a \sin\theta}{\lambda}$
Cube 4a
365 atomes
Cubo-octaèdre 2a
55 atomes
Cubo-octaèdre 4a
309 atomes
Plaquette 3a-3a-a (faces 100)
74 atomes
Plaquette 6a-5a-2a (faces 100)
358 atomes
Plaquette 4b-3b-2b (faces 111)
60 atomes
Plaquette 8b-7b-4b (faces 111)
360 atomes
Rhomboèdre 3b
64 atomes
Rhomboèdre 6b
343 atomes
$b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$

Fig. 1.

considérées restent « massives » et suffisamment voisines, telles que le cube et le cubo-octaèdre, l'influence de la forme sur le décalage Δx reste insignifiante, aussi bien pour le plus petit cristal que pour le plus gros.



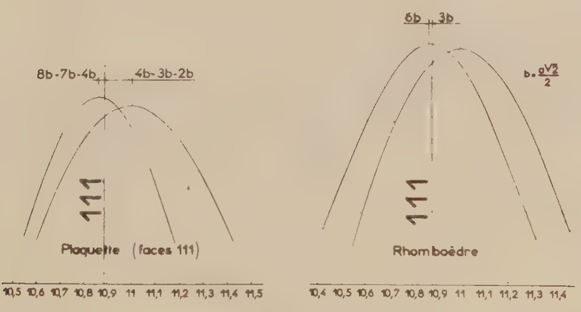


Fig. 2.

Au contraire, lorsqu'on compare entre elles des formes massives d'une part et pointues ou aplaties d'autre part, les décalages Δx peuvent varier dans le rapport de 1 à 4.

Il existe donc un effet de forme pour les très petits cristaux; mais il n'est guère sensible pour des formes massives.

(1) P. Larroque, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1992.

(2) Ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M.-650 de l'Institut de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(3) A. Guinier, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 428.

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

DÉTECTEURS DE RAYONNEMENT. — *Description des jonctions* NIP *utilisées comme détecteurs de particules nucléaires. Spectrométrie des particules ionisantes de grande énergie. Détection des rayons* γ. Note (*) de Mme **Lydie Koch**, MM. **Jean Messier** et **Jean Valin**, présentée par M. Francis Perrin.

Les propriétés des jonctions NIP au silicium permettent d'étendre le domaine d'utilisation des détecteurs de rayonnements nucléaires à semi-conducteurs vers les hautes énergies; dans une première étape il a été possible de mesurer l'énergie des rayons α de 40 MeV avec une résolution en énergie de 2 %. On a, d'autre part, avec de telles jonctions, détecté des rayons γ et mis en évidence un pic photo-électrique.

Les détecteurs de rayonnements nucléaires utilisant les propriétés électroniques des semi-conducteurs ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux ces dernières années (1) à (7).

Dans les jonctions NP habituellement utilisées comme détecteurs l'élément sensible au rayonnement est la région de charge d'espace au contact des régions N et P où règne un champ électrique intense. Les particules pénètrent dans le cristal perpendiculairement au plan de la jonction. Pour pouvoir détecter des particules de grande énergie il est

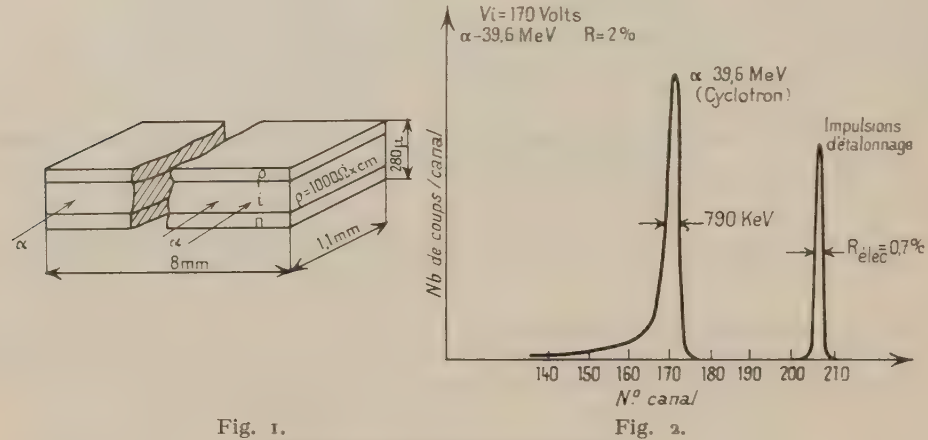


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diode NIP (C. F. T. H.).
Caractéristiques courant-tension :
Inverse : V = 150 V, I = 0,2 μA; V = 250 V, I = 0,4 μA.
Directe : V = 200 mV, I = 1 μA.
$C \simeq 10$ pF pour $V_i = 100$ V.

Fig. 2. — Diode NIP irradiée par la tranche.
Pouvoir de résolution.

nécessaire, par conséquent, d'avoir des régions de charge d'espace aussi épaisses que possible. On réalise difficilement à l'heure actuelle des épaisseurs supérieures à 500 μ.

Nous avons étudié les propriétés d'un nouveau type de détecteur constitué par une plaquette de silicium P faiblement dopée, de 280 μ d'épaisseur, sur les faces de laquelle sont diffusées respectivement deux couches N et P de 80 μ (*fig.* 1 et 1 *bis*), réalisant ainsi une structure NIP. Les particules nucléaires sont envoyées parallèlement au plan des jonctions et la profondeur utile du détecteur n'est limitée que par les dimensions de la plaquette utilisée, ici 8 000 μ.

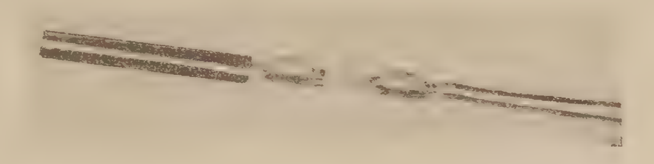


Fig. 1 *bis*.

Lorsque la polarisation inverse est suffisante, la zone de charge d'espace s'étend sur toute la région du cristal comprise entre les deux couches diffusées. Ce type de jonction à un faible courant inverse (0,4 μA à 300° K pour une polarisation inverse égale à 500 V).

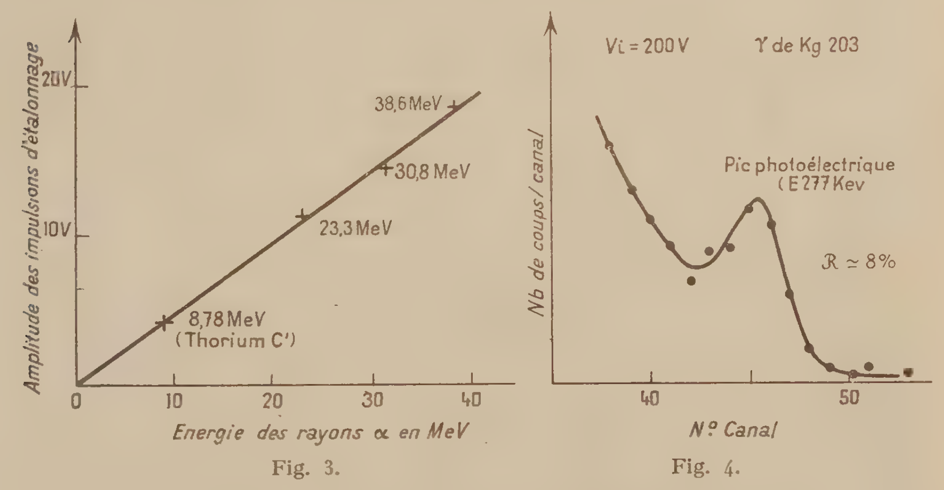


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Diode NIP irradiée par la tranche.
Linéarité en fonction de l'énergie.
Fig. 4. — Diode NIP irradiée par des γ.

Nous avons bombardé ces plaquettes avec des rayons α de 8,7 MeV (Th C') et de 23,3, 31,8 et 38,6 MeV obtenus au cyclotron de Saclay, les cristaux étant placés dans l'air à la température ambiante. Les impulsions électriques apparaissant aux bornes du cristal, d'amplitude égale à 60 mV dans le cas de rayons α de 40 MeV, sont amplifiées et analysées par un sélecteur à 256 canaux.

Pouvoir de résolution en énergie. — Dans notre expérience le bruit de fond provenant du cristal et du dispositif électronique d'amplification limitait le pouvoir de résolution à 0,7 %. Dans ces conditions, nous avons obtenu avec des rayons α de 40 MeV un pouvoir de résolution de 2 %. L'élargissement assez notable du pic par rapport à la limite imposé par l'électronique (*fig.* 2) provient du fait que les rayons α qui frappent la tranche du détecteur dans les régions N ou P loin de la région de charge d'espace produisent des impulsions plus petites que celles dues aux rayons arrivant directement dans cette région. On peut obtenir probablement une amélioration considérable du pouvoir de résolution en utilisant un détecteur de même type dans lequel l'épaisseur de la couche I serait accrue par rapport à celle des couches diffusées N et P.

Linéarité en énergie. — La figure 3 montre que l'amplitude de l'impulsion aux bornes du cristal est proportionnelle à l'énergie de la particule incidente à mieux que 1 % près.

Détection individuelle des γ. — Grâce au faible courant inverse de ce type de jonctions nous avons pu détecter individuellement des rayons γ provenant du mercure 203 (279 keV), du césium 137 (662 keV) et du cobalt 60. Les impulsions observées ont leur amplitude comprise entre 0 et une valeur maximale A_m qui ne dépend pas de l'intensité du rayonnement incident, mais seulement de son énergie. Cette amplitude maximale est produite par les électrons provenant de l'effet photoélectrique des rayons γ sur le silicium.

Dans le cas du mercure 203 nous avons même pu observer un pic photoélectrique (*fig.* 4).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. W. Mayer, B. R. Gossik, *R. S. I.*, 27, 1956, p. 407.
(2) A. V. Airapetyants, *Z. Tekh. Fiz.*, 27, 1957, p. 1599.
(3) R. Bomal, L. Koch, V. D. Nguyen et C. Schneider, *Coll. Int. Élect. Nucl.*, Paris, 1958, édit. A. I. E. A., Vienne, 1959.
(4) Mac Kenzie, *Phys. Rev. Let.*, 2, 1959, p. 7.
(5) S. S. Friedland, S. N. Mayer et J. S. Wiggins, *Nucleonics*, 18, nº 2, 1960, p. 54.
(6) G. Amsel, P. Baruch et O. Smulkovski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1468 et *Nuclear Inst. and Methods*, 8, 1960, p. 92.
(7) M. L. Halbert et J. L. Blankenship, *Nuclear Inst. and Methods*, 8, 1960, p. 106.
(8) Mac Kenzie et J. B. S. Waugh, *VII Scintillation Counter Symposium*, Washington, 1960.

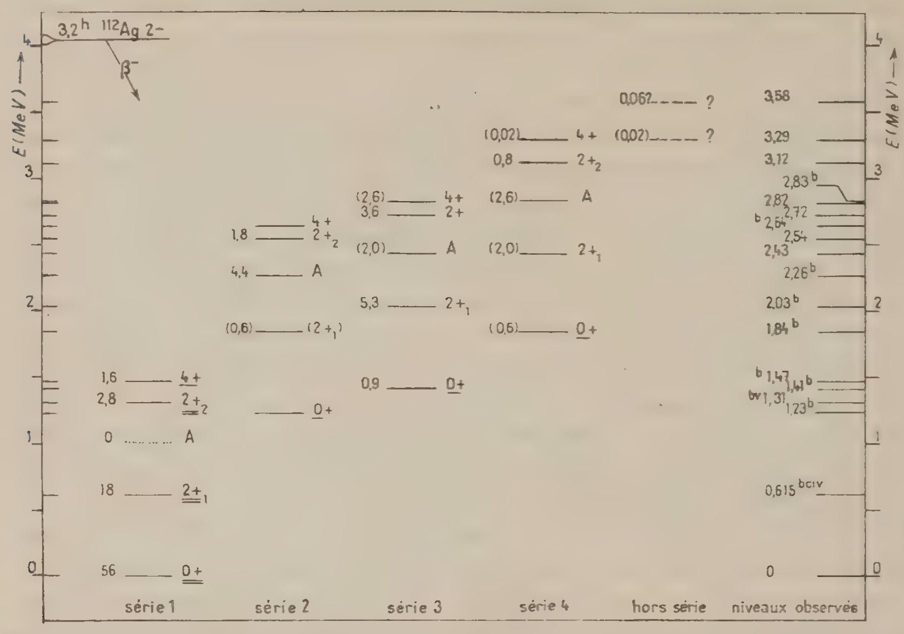
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'interprétation du schéma de niveaux du cadmium* 112. Note de M. **Christian Ythier**, présentée par M. Francis Perrin.

Everling [1] a observé dans le cas de quelques noyaux légers que l'énergie d'excitation du premier niveau 0^+ des noyaux pair-pair se retrouve dans le schéma de niveaux de ces noyaux comme différence entre des niveaux de même spin et parité. L'observation faite indépendamment par Ythier et coll. [2] que les niveaux du germanium 72 se laissent décomposer en deux familles de niveaux collectifs vibrationnels, correspondant l'une au fondamental, l'autre au premier niveau 0^+, permet d'interpréter les régularités signalées par Everling et d'énoncer une règle plus générale [3]. La portée de cette nouvelle règle est bien mise en évidence par le cas du cadmium 112 : Le schéma de niveaux de ce noyau paraît susceptible d'être décomposé en quatre familles de niveaux vibrationnels, correspondant respectivement au fondamental et aux trois niveaux 0^+ situés à 1,23, 1,41 et 1,84 MeV.

Le schéma de niveaux du cadmium 112 a été établi par le Nuclear Data Group de Washington [4] à partir des résultats d'études spectroscopiques de Jen en [5] et de Girgis et coll. [6] sur l'argent 112, et des données obtenues récemment par Cohen et coll. [7] dans l'étude de réactions (d, p). La figure 1 montre d'une part la suite des niveaux observés et d'autre part l'interprétation que nous en donnons.

Commentaires sur la figure. — 1° La suite des niveaux observés, reproduite sur la figure à droite, est celle établie par le Nuclear Data Group [4]; l'énergie des niveaux est indiqué en mégaélectrons-volts; les lettres *b*, *c*, *i* et *v* signalent des niveaux obtenus par réaction nucléaire, à savoir, respectivement, par réaction (d, p), (d, d'), (p, p') et (α, α'); un niveau douteux, à 3,58 MeV, est mentionné en traits-tirets. 2° Les indications du spin et de la parité sont en partie empruntées au schéma des Nuclear Data Sheets [4] : elles sont alors soulignées, d'un trait simple ou double selon que les auteurs de ce schéma les considèrent comme hypothétiques ou comme vérifiées en quelque manière; les indications de spin et de parité non soulignées sont proposées par analogie avec la série fondamentale; là où ces indications sont différentes de celles proposées par le Nuclear Data Group, elles sont placées entre parenthèses; la lettre A désigne un niveau *qui pourrait avoir le caractère* 0^+ [les niveaux de 2,26 et 2,83 MeV auraient le spin 0^+ ou 1^+ d'après [4], [7]]; par analogie avec les séries 2, 3 et 4, un niveau A pourrait être présent dans la première série à 1,01 MeV : ce niveau hypothétique est représenté en pointillé. 3° Cette décomposition en séries conduit à considérer comme doubles les niveaux de 1,84, 2,43 et 3,29 MeV. 4° Les nombres placés à gauche de chaque

niveau expriment en pour-cent quelle est la proportion des transitions β de l'argent 112 qui alimentent directement ces niveaux; ils figurent entre parenthèses dans le cas de niveaux dédoublés.



Décomposition du schéma de niveaux du cadmium 112 en familles de niveaux collectifs vibrationnels, correspondant l'une au fondamental, les autres à trois niveaux 0^+ situés à 1,23, 1,41 et 1,84 MeV.

La similitude des quatre séries de la figure est manifeste. Le tableau I permet de la vérifier en ce qui concerne la position relative des niveaux : les distances observées dans chaque série entre niveaux successifs correspondants sont égales.

TABLEAU I.

Comparaison des distances entre niveaux observées dans les diverses séries de la figure.

Δ désigne la différence entre un intervalle d'une des séries 2, 3 ou 4 et l'intervalle correspondant de la série fondamentale. La valeur $0,40_3$ MeV adoptée pour l'intervalle $(A) - (2^+)_I$ dans la première série est la moyenne des intervalles observés dans les séries 2, 3 et 4. Les énergies sont exprimées en mégaélectrons-volts.

Distance entre niveaux	1ère série	2ème série	3ème série	4ème série
$(2^+)_I - (0^+)$	0,615	1,84 − 1,23 = 0,61 Δ < 0,01	2,03 − 1,41 = 0,62 Δ < 0,01	2,43 − 1,84 = 0,59 Δ < 0,03
$(2^+)_{II} - (2^+)_I$	0,695	2,54 − 1,84 = 0,70 Δ < 0,01	2,72 − 2,03 = 0,69 Δ < 0,01	3,12 − 2,43 = 0,69 Δ < 0,01
$(A) - (2^+)_I$	$(0,40_3)$	2,26 − 1,84 = 0,42 Δ < 0,02	2,43 − 2,03 = 0,40 Δ < 0,01	2,82 − 2,43 = 0,39 Δ < 0,02
$(4^+) - (2^+)_{II}$	0,16	2,64 − 2,54 = 0,10 Δ < 0,07	2,83 − 2,72 = 0,11 Δ < 0,06	3,29 − 3,12 = 0,17 Δ < 0,02

Il est satisfaisant de constater que les nombreux niveaux 0^+ *découverts récemment par Cohen et coll.* (7) *semblent s'ordonner dans cette décomposition d'une manière qui permettrait de mieux comprendre qu'ils aient été observés en si grand nombre.*

Il se présente au contraire une différence frappante entre la série fondamentale d'une part et les autres séries d'autre part en ce qui concerne *le taux d'alimentation par* β *des divers niveaux :* par exemple le fondamental 0^+ est formé dans 56 % des transitions β^-, tandis que les trois premières bases excitées 0^+ ne le sont que dans moins de 1 %; la situation semble à l'inverse en ce qui concerne les niveaux A.

La décomposition du schéma de niveaux du cadmium 112 tentée ici ne semble pas entraîner de contradictions importantes avec le schéma de la référence (4), sauf en ce qui concerne quelques transitions γ, notamment celles de 2,83 et de 3,28 MeV. Il serait utile de mieux connaître les énergies des niveaux les plus élevés, ainsi que le spin et la parité de divers niveaux, en particulier de ceux de 2,26, 2,43 et 2,83 MeV.

Tous les niveaux d'un autre noyau, le zinc 66, à l'exception du dernier à 4,83 MeV, peuvent être interprétés de la même manière comme cinq séries de niveaux collectifs (0^+, 2^+, 2^+) correspondant au fondamental et à des bases 0^+ situées à 2,19, 2,37, 2,76 et 3,41 MeV (8). La position relative de ces bases 0^+, dans le zinc 66 et dans le cadmium 112, suggère qu'elles constituent une famille du type rotationnel ayant pour base le premier de ces niveaux, comme si les énergies d'excitation étaient données par une relation $E_T = \text{const. } T(T+1)$, T étant un moment différent du spin ordinaire et susceptible de prendre les valeurs paires : 0, 2, 4, 6, ... et E_T l'énergie par rapport à la première de ces bases 0^+.

(1) F. Everling, *Z. Naturforschung*, 15 *a*, 1960, p. 84.
(2) C. Ythier et R. Van Lieshout, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 470.
(3) « Les premiers niveaux excités des noyaux pair-pair voisins d'une couche fermée peuvent être classés en familles de niveaux collectifs correspondant aux premiers états intrinsèques », *cf.* (2).
(4) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 25, D. C., 1960.
(5) E. N. Jensen, Communication privée au Nuclear Data Group [*cf.* (4)], juin 1957.
(6) R. K. Girgis et R. Van Lieshout, *Physica*, 25, 1959, p. 597.
(7) B. L. Cohen et R. E. Price, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1582.
(8) C. Ythier (sous presse).

NEUTRONIQUE. — *Le bruit de fond des réacteurs nucléaires. Un modèle radioélectrique simple.* Note * de M. **Augustin Blaquière** et Mme **Roza Pachowska**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs introduisent une nouvelle méthode d'étude du bruit de fond neutronique des réacteurs nucléaires. Ils en déduisent un modèle radioélectrique simple qui permet d'obtenir rapidement le carré moyen des fluctuations de densité et le spectre de fréquences du bruit.

On étudie le bruit neutronique d'un réacteur nucléaire au régime, avec les hypothèses suivantes. Lorsqu'un neutron subit un choc, il disparaît et donne naissance à k' neutrons prompts (la valeur de k' est ajustée de façon à représenter au mieux le phénomène réel qui met en jeu des fissions, des absorptions et des fuites) : il produit c noyaux précurseurs, de constante radioactive a. On posera $k = k' + c$ (k sera d'ailleurs très voisin de k'). Le réacteur est alimenté par une source fluctuante qui émet en moyenne $\bar{S}$ neutrons par seconde, et $S(t)\,dt$ neutrons pendant le temps dt. Au régime, la densité neutronique N, celle des précurseurs Q et S fluctuent légèrement autour des valeurs moyennes $\bar{N}$, $\bar{Q}$ et $\bar{S}$. On posera

$$N(t) = \bar{N} + \delta N(t), \qquad Q(t) = \bar{Q} + \delta Q(t), \qquad S(t) = \bar{S} + \delta S(t),$$

et l'on étudiera les fonctions de bruit δN, δQ, δS.

1. *Le terme de source.* — On divisera l'échelle des temps en intervalles élémentaires de durée $dt = (1/2\bar{S})$, pour lesquels la probabilité d'émission de 1 neutron est 1/2 et la probabilité d'émission de 0 neutron également 1/2. L'émission de la source est alors représentée par la fonction aléatoire de la figure 1, formée d'une succession de fonctions impulsives d'échelons $S(t)\,dt = (0 \text{ ou } 1)$ ou, ce qui est équivalent, de fonctions impulsives d'échelons $\pm 1/2$ distribuées de part et d'autre de la valeur moyenne $\bar{S}$.

2. *Les équations cinétiques.* — τ désignant le temps moyen de génération supposé constant, on divisera maintenant l'échelle des temps en intervalles élémentaires de durée $(\tau/2\bar{N})$, pour lesquels la probabilité d'observer 1 choc neutronique est 1/2, et la probabilité d'observer 0 choc également 1/2. Sur un tel intervalle, N et Q obéissent aux lois d'évolution

$$(1) \qquad \frac{dN}{dt} = 2\frac{k'-1}{\tau}N + aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = 2\frac{c}{\tau}N - aQ \quad \text{s'il y a 1 choc,}$$

$$(2) \qquad \frac{dN}{dt} = aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = -aQ \quad \text{s'il n'y a pas de choc.}$$

D'où, en prenant les espérances mathématiques sur un intervalle, les lois moyennes

$$(3) \qquad \frac{dN}{dt} = \frac{k'-1}{\tau}N + aQ + S \quad \text{et} \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{c}{\tau}N - aQ.$$

Les fluctuations de N peuvent donc être décrites en remplaçant, dans la loi d'évolution moyenne, le coefficient $k' - 1$ par la fonction aléatoire de la figure 2 : succession d'impulsions d'échelons $(k'-1)\,\tau/\overline{N}$ ou 0. Cette fonction se décompose aussi en une suite d'impulsions d'échelons $\pm (k'-1)\,(\tau/2\overline{N})$, superposée au terme constant $k'-1$. Nous la représenterons par $k'-1+(\widehat{k'-1})$, où $(\widehat{k'-1})$ est la partie aléatoire. De même les fluctuations de Q seront obtenues en remplaçant le coefficient c de la loi moyenne par la fonction aléatoire $c+(\hat{c})$ de la figure 2, et l'on posera dans la suite $(\widehat{k-1}) = (\widehat{k'-1}) + (\hat{c})$. Les équations (3) sont ainsi remplacées par des équations du type de Hill, mais à coefficients aléatoires.

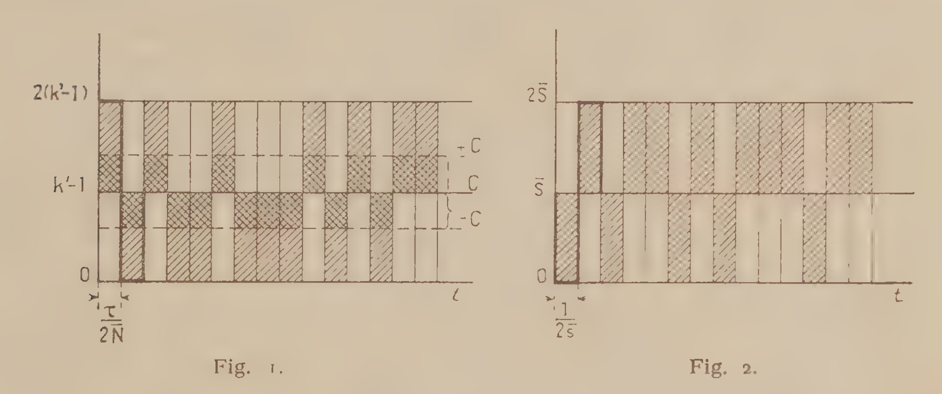


Fig. 1. Fig. 2.

3. *Modèle radioélectrique.* — L'élimination de Q entre les lois moyennes (3) donne

$$\frac{d^2N}{dt^2} + \left(\frac{1-k'}{\tau} + a\right)\frac{dN}{dt} + \frac{a}{\tau}(1-k)N = aS + \frac{dS}{dt}. \tag{4}$$

On remplacera les coefficients $k'-1$ et $k-1$ par les fonctions aléatoires $k'-1+(\widehat{k'-1})$ et $k-1+(\widehat{k-1})$. Faisant passer les termes de bruit au second membre, on obtient

$$\frac{d^2N}{dt^2} + \left(\frac{1-k'}{\tau} + a\right)\frac{dN}{dt} + \frac{a}{\tau}(1-k)N = aS + \frac{dS}{dt} + \frac{dt}{d}\frac{(\widehat{k'-1})}{\tau}N + \frac{a}{\tau}(\widehat{k-1})N.$$

Le premier membre définit deux constantes de temps dont les ordres de grandeur sont très différents en pratique. Il en résulte deux types de fluctuations : des fluctuations lentes δN_1 et des fluctuations rapides δN_2. On obtiendra les premières en négligeant le terme d^2N/dt^2 du premier membre, et le terme de bruit en $d/dt\,(\widehat{k'-1}/\tau)\,N$ du second membre, tandis que dS/dt est lui-même négligeable par suite de la faible largeur de bande limitée par le premier membre. De même, les fluctuations rapides à large bande de fréquences seraient obtenus en considérant que les termes d^2N/dt^2 et dN/dt du premier membre sont prépondérants, ainsi

que les termes $d/dt\ \widehat{(k'-1)/\tau}\ \mathrm{N}$ et $d\mathrm{S}/dt$ du second, ce qui permet d'intégrer une fois l'équation. Enfin, une méthode de perturbation conduit aux équations suivantes :

$$\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\frac{d\,\delta\mathrm{N}_1}{dt}+\frac{a}{\tau}(1-k)\,\delta\mathrm{N}_1=\frac{\bar{\mathrm{N}}}{\tau}\,a\left(\widehat{k-1}\right)+a\,\delta\mathrm{S}(t),$$

$$\frac{d\,\delta\mathrm{N}_2}{dt}+\left(\frac{1-k'}{\tau}+a\right)\delta\mathrm{N}_2=\frac{\bar{\mathrm{N}}}{\tau}\left(\widehat{k'-1}\right)+\delta\mathrm{S}(t).$$

On reconnaît les équations de deux circuits radioélectriques très simples, à résistance et capacité, de constantes de temps différentes, excités chacun par un bruit. On leur appliquera les méthodes classiques, par exemple on utilisera les théorèmes de Campbell. Le calcul des carrés moyens des fluctuations donne

$$\overline{(\delta\mathrm{N}_1)^2}=\frac{a\tau}{2(1-k)(1-k'+a\tau)}\left[(k-1)^2\bar{\mathrm{N}}+\bar{\mathrm{S}}\tau\right],$$

$$\overline{(\delta\mathrm{N}_2)^2}=\frac{1}{2(1-k'+a\tau)}\left[(k'-1)^2\bar{\mathrm{N}}+\bar{\mathrm{S}}\tau\right]\simeq\frac{1-k}{2(1-k)(1-k'+a\tau)}\left[(k-1)^2\bar{\mathrm{N}}+\bar{\mathrm{S}}\tau\right].$$

Ces résultats sont en accord avec ceux qu'on obtient au moyen de la fonction caractéristique (1), mais cette méthode a l'avantage de conduire à un modèle simple, d'où l'on peut déduire directement le spectre de fréquences du bruit.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) E. D. Courant et P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 72, n° 11, 1947, p. 1038-1048; V. Raievski, *Fluctuations statistiques du nombre de neutrons dans une pile*, Rapport C. E. A. n° 917, 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques aspects nouveaux sur les relations entre structure et propriétés électrochimiques dans les sels fondus.* Note de MM. **Maurice Abraham** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La structure lacunaire de nombreux sels fondus permet de définir un taux de lacunes en relation avec l'entropie de fusion. En admettant qu'un électron puisse être piégé par une lacune anionique, on définit également un taux électronique en relation avec le taux de lacunes sur la base de la statistique de Fermi-Dirac.

Dans un premier travail (1) nous avons utilisé les conceptions actuelles sur la structure des électrolytes en fusion, considérant en particulier que la fusion est liée, selon Jo'm Bockris (2), par exemple, à un accroissement de lacunes dans le réseau cristal solide. Cet auteur utilise en particulier la notion de lacune pour étudier la conductibilité de sels fondus (3).

Nous avons alors appliqué la symbolique de Rees aux sels fondus et représenté le phénomène de fusion par l'équation

$$(A^-C^+)_n,\ \square_{2n} + m\,\square \rightleftharpoons (A^-C^+)_n,\ \square_{2n+m},$$

A^-, C^+ désignant les ions d'un électrolyte binaire et $\square$ un site lacunaire. Le taux de lacunes à la fusion peut se définir alors par $\theta = m/(2n + m)$. L'application de la notion classique d'entropie de mélange permet d'établir une relation de première approximation entre le taux de lacunes à la fusion et l'entropie de fusion d'un électrolyte binaire.

La formule classique d'entropie de mélange est

$$\Delta S = -R[x \operatorname{Log} x + (1 - x)\operatorname{Log}(1 - x)],$$

x et $1 - x$ étant les fractions de particules différentes.

La contribution due à la discernabilité entre sites occupés et inoccupés est

$$\Delta S_1 = -R[\theta \operatorname{Log}\theta + (1 - \theta)\operatorname{Log}(1 - \theta)]$$

et la contribution due à la discernabilité entre sites anioniques et cationiques (occupés ou non) est

$$\Delta S_2 = -R[0,5 \operatorname{Log} 0,5 + 0,5 \operatorname{Log} 0,5] = R \operatorname{Log} 2, \qquad \text{car ici} \quad x = 1 - x = 0,5.$$

L'entropie moyenne ramenée à un anion ou cation est alors $[\Delta s_1 + \Delta s_2]/(1 - \theta)$. La molécule étant biatomique, l'entropie molaire de fusion est

$$\Delta S = 2\,\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{1 - \theta} = -\frac{2R}{1 - \theta}[\theta \operatorname{Log}\theta + (1 - \theta)\operatorname{Log}(1 - \theta) - \operatorname{Log} 2] = f(\theta).$$

Si l'on admet que le taux de lacunes à la fusion correspond sensiblement à l'augmentation de volume à la fusion, on peut calculer $\Delta S = f(\theta)$, à

partir de mesures dilatométriques et comparer les valeurs ainsi trouvées avec celles résultant de mesures calorimétriques. Nous avons utilisé les mesures dilatométriques de Bockris et ses collaborateurs (¹) et les données thermiques des tables de constantes classiques. On trouve pour KCl et NaCl respectivement 5,5 et 6 cal/mole/degré à partir de la relation $\Delta S = f(\theta)$. Les mesures thermiques donnent respectivement 5,3 et 6,7. Une méthode plus rigoureuse doit faire intervenir les niveaux énergétiques associés aux sites occupés ou lacunaires dans une statistique de type Fermi-Dirac. L'emploi de cette statistique se justifie en effet par le fait qu'un site ne pouvant être occupé que par zéro ou une particule, on voit apparaître une sorte d'extension du principe d'exclusion de Pauli. De plus, en admettant qu'un électron puisse être piégé par une lacune anionique (phénomène analogue à celui de la formation de centres F), on peut définir un taux électronique $\lambda = N/n$, N désignant le nombre d'électrons lacunaires et n le nombre total de particules A et A^-. Or, précisément, la statistique de Fermi-Dirac permet d'établir une relation entre θ et λ :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \lambda + \frac{\lambda^2}{1-\lambda} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right),$$

E_1 étant l'énergie d'un électron relié normalement à un anion A^- et E_2 l'énergie d'un électron piégé.

L'existence d'un taux électronique permet en particulier d'expliquer des cas de baisse de rendements faradiques dans les électrolyses à haute température qu'on serait tenté d'attribuer à l'apparition de valence anormales. En effet, si : $x\,I$ est la fraction de courant résultant du mouvement des électrons piégés par les lacunes, $(1-x)\,I$ la fraction de courant ionique, p la masse de métal effectivement déposée en une seconde, P la masse de métal qui serait déposée si tout le courant était ionique, n la valence du métal, F le Faraday, M la masse atomique du métal, dans l'hypothèse d'existence d'un courant électronique, nous aurons

$$p = \frac{M(1-x)I}{nF} \qquad \text{et} \qquad P = \frac{MI}{nF};$$

d'où

$$\frac{p}{P} = 1 - x < 1.$$

Or, dans l'hypothèse d'apparition d'une valence supérieure du métal, nous aurons

$$p = \frac{MI}{(n+\Delta n)F}, \qquad \text{avec} \quad \Delta n > 0 \qquad \text{et} \qquad P = \frac{MI}{nF};$$

d'où

$$\frac{p}{P} = \frac{n}{n+\Delta n} < 1.$$

On voit que les deux hypothèses différentes sont compatibles avec l'observation expérimentale de

$$\frac{p}{P} < 1.$$

Dans ce premier travail, nous avons volontairement simplifié les hypothèses, étant donné la complexité des problèmes, mais nous verrons ultérieurement comment on peut améliorer ces premiers résultats en précisant mieux certaines des notions de base.

(1) Revue *Silicates industriels* (sous presse); *Les Études des composés siliceux*, S. A. Édition, Bruxelles.

(2) Jo'm Bockris, *Modern aspects of Electrochemistry*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.

(3) Jo'm Bockris, E. H. Crook, H. Bloom et N. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, 255, 1960, p. 558-578.

(4) Jo'm Bockris, A. Pilla et J. L. Barton, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 507-508.

(*Laboratoire de Chimie-Physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul de l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure.* Note de M. JEAN BRIANT, présentée par M. Paul Pascal.

A partir de mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté de dimensions de pores différentes, en faisant l'hypothèse simple d'une « double couche de Perrin », l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure est calculée.

Dans une précédente Note, nous avons présenté des résultats d'électroosmose obtenus avec des solutions d'organosel en milieu hydrocarbure (dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant) dans deux cellules en U dont les membranes de verre fritté avaient des pores de dimensions différentes. Nous avions appelé h_1 et h_2 les dénivellations atteintes dans chaque cellule à l'équilibre entre les branches de la cellule, et nous avions constaté que le rapport h_2/h_1 allait en augmentant à mesure qu'augmentait la concentration en organosel.

Nous considérons le diaphragme comme constitué d'un faisceau de capillaires de rayon R.

Nous admettons que le phénomène d'électroosmose est dû à une double couche électrique suivant l'image de J. Perrin [1]. L'une des couches, fixée à la paroi, étant ici constituée par des ions absorbés, l'autre couche mobile étant constituée par des ions de signe contraire, répartis sur une couche uniforme de densité σ située à une distance e de la paroi du capillaire.

La force exercée par unité de surface sur la couche mobile de densité a donc pour valeur $\vec{F} = \sigma\vec{E}$. On pose $R' = R - e$.

Du point de vue hydrodynamique nous admettons les hypothèses habituellement admises dans l'établissement de la loi de Poiseuille; nous admettons en outre que la viscosité ne se trouve pas modifiée dans la double couche.

Pour l'établissement des équations nous considérons un élément annulaire compris entre les rayons r et $r + dr$ et deux sections droites distantes de dx. Nous appelons u la vitesse de cet élément, x l'abscisse prise sur un axe parallèle au capillaire.

Les forces s'exerçant sur cet élément en dehors de la couche sont :

les forces de pression :

$$2\pi r\, dr\, dp;$$

les forces de viscosité :

$$2\pi\eta r \frac{du}{dr} dx + 2\pi\eta \left[r\frac{du}{dr} + \left(dr \frac{du}{dr} \right) \right] dx = 2\pi\eta \frac{d}{dr}\left(r \frac{du}{dr} \right) dr\, dx.$$

En régime permanent la somme de ces forces est nulle et l'intégration donne

$$\frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} + \frac{b}{r}; \qquad u = -\frac{Pr^2}{2\eta L} + b \operatorname{Log} r + C,$$

où L, longueur du capillaire; P, la différence de pression entre ses extrémités.

a. Soit u' la vitesse pour $r < R'$,

$$\text{pour } r = 0 : \quad \frac{du'}{dr} = 0, \qquad \text{d'ou} \qquad \frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L}.$$

b. Appelons u la vitesse pour $R' < r < R$.

En régime permanent les forces agissant sur la couche électrique sont nulles

$$\eta \frac{du}{dr} + \eta \frac{du}{dr} + Er = 0.$$

d'où

$$\frac{du}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} - \frac{E\sigma R'}{\eta r}.$$

Une nouvelle intégration donnera, compte tenu des conditions aux limites ($u = 0$ pour $r = R$)

$$u' = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R'}{\eta} \operatorname{Log} \frac{R}{R'},$$

$$u = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R'}{\eta} \operatorname{Log} \frac{R}{r}.$$

Le débit dans le capillaire est

$$Q = \int_0^{R'} 2\pi u' r\, dr + \int_{R'}^{R} 2\pi u r\, dr = \frac{\pi P R^2}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma R'}{2\eta}(R^2 - R'^2).$$

Le débit est la somme du « reflux Poiseuille » $\pi PR^4/8\eta L$ et du débit par électroosmose $(\pi E\sigma R'/2\eta)(R^2 - R'^2)$.

Pour $R \neq R'$ on retrouvera l'équation classique.

Pour $R \neq R'$ il vient à l'équilibre où $Q = 0$,

$$KPe = K\dot{h}e = \frac{E\sigma(R - e)[R^2 - (R - e)^2]}{R^4},$$

$$he = K_1 \frac{e}{R^4}(2R^2 - 3eR + e^2).$$

La hauteur d'équilibre n'est plus proportionnelle à $1/R^2$.

Considérons deux capillaires de rayon R_1 et R_2, de même nature, admettons que tous les autres facteurs (σ, e, E) y soient les mêmes. Le rapport des hauteurs d'équilibre y sera

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{R_1^4}{R_2^4} \frac{2R_2^2 - 3eR_2 + e^2}{2R_1^2 - 3eR_1 + e^2}.$$

La détermination de R_1 et R_2 a été faite comme suit : la valeur $R_2/R_1 = 3{,}7$ est basée sur des résultats d'électroosmose à forte concentration où l'on admet l'égalité $h_2/h_1 = R_1^2/R_2^2$. On admet pour R_1 la valeur moyenne de 15 μ donnée par le fabricant et vérifiée sur un autre verre fritté du même type par une technique d'injection du mercure.

On admet donc

$$R_1 = 15\,\mu, \qquad R_2 = 4\,\mu.$$

Avec ces nombres, les résultats exposés dans la précédente Note donnent le tableau suivant :

Concentration sel d'alum. (% en poids).	0,004.	0,012.	0,019.	0,04.	0,134.	0,21.	0,33.	0,58.	0,8.	1,15.	3,71.	11,4.
$\frac{h_2}{h_2}$....	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,4
$e(\mu)$..	3,3	3,1	2,8	2,5	2,2	1,8	1,7	1,55	1,52	1,4	1,2	0,88

Les hypothèses faites pour arriver à ces résultats sont évidemment un peu simplistes, la double couche n'a pas cet aspect simple qu'on lui a donné. Il n'en reste pas moins que l'explication donnée au fait observé, semble valable d'une manière qualitative. La valeur absolue de l'épaisseur déterminée est discutable, mais son ordre de grandeur est sans doute valable, et son évolution, établie par cette équation (diminution quand la concentration augmente) est vraisemblable.

[1] J. Perrin, *J. Chim. Phys.*, 2, 1904, p. 601.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique de quelques cyclohexanones α-chlorées.* Note de M. **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

La chloro-2 cyclohexanone et la dichloro-2.2 cyclohexanone, ainsi que les isomères 2.6 cis et trans ont été étudiés dans l'eau, dans le dioxanne 75 % et dans le diméthylformamide (DMF). Les polarogrammes indiquent une hydration du groupe carbonyle, dans l'ordre trans > cis > gem > monochlorée.

La polarographie de la chloro-2 cyclohexanone a fait l'objet d'une étude sommaire par Pariaud et Perruche en 1954 [1], [10] et d'un examen plus attentif par Elving et Van Attà en 1956 [2]. Dans le cadre d'une étude plus complète sur les cyclanones chlorées nous avons été amenés à compléter ces observations et à les étendre à quelques cyclohexanones dichlorées isomères [3], [4].

En milieu aqueux, nous avons exploré le domaine des pH entre 6 et 9,5. Nos valeurs de $E_{1/2}$ et $I = i_L/C\, m^{2/3}\, t^{1/6}$ sont assez proches de celles d'Elving. Nous confirmons également l'allure de diffusion des vagues, lorsqu'on fait varier la hauteur de la colonne de mercure *h*. Mais nous sommes en désaccord sur le coefficient thermique. Entre 0 et 25° les valeurs trouvées, 5 à 8 % par degré, nous obligent à conclure à l'existence d'une part cinétique dans le courant polarographique. La chlorocétone doit être sensiblement hydratée, comme on l'a prouvé pour les aldéhydes halogénés [5], [6]. Nous en voyons une confirmation dans l'étude spectrographique. L'intensité de la bande ultraviolette est faible ($\varepsilon = 11$ dans l'eau contre les valeurs d'environ 30 à 40 dans les solvants non aqueux). Comme pour les aldéhydes halogénés, on observe une augmentation de I avec le pH (I est extrapolé au temps zéro). On peut admettre que la déshydratation est catalysée par les ions OH^- [5], [7], [8]. En passant à un milieu non tamponné, I augmente aussi, grâce à la formation locale d'ions OH^- au contact de la cathode [9].

L'application de l'équation d'Ilkovic en milieu aqueux donnerait une valeur trop faible du nombre *n* de faradays. Ce n'est pas la loi de Stokes relative au coefficient de viscosité qui est en défaut, puisque nous trouvons bien une valeur voisine de $n = 2$ lorsque le milieu n'est plus suffisamment hydratant, comme dans le dioxanne à 75 %. Dans ce solvant le coefficient thermique tombe à 1-2 %. Il s'agit donc ici d'une vraie vague de diffusion.

Nous confirmons également que la réduction se localise sur l'halogène. Une électrolyse à potentiel contrôlé avec du perchlorate comme sel de fond a permis de mettre en évidence la libération d'un ion chlore par molécule, et la formation de cyclohexanone. D'ailleurs en milieu eau-dioxanne avec un sel d'ammonium quaternaire comme sel de fond, on obtient une deuxième vague au même potentiel que celle de la cyclohexanone.

Quant aux dichlorocyclohexanones [3], [4], leur polarographie est inconnue si l'on excepte une mesure isolée de Pariaud sur un produit non défini [10]. Comme on s'y attend, la réduction devient sensiblement plus facile; l'isomère géminé, le plus réductible, a sa première vague à — 0,25 V/SCE dans l'eau.

En milieu aqueux, dans les trois cas, le caractère cinétique est nettement accentué. La valeur de I est considérablement plus faible que pour la cétone monochlorée. Le coefficient thermique est proche de 20 % par degré. C'est l'isomère trans qui présente la plus faible valeur de I, laquelle est indépendante de *h*. Les dichlorocétones doivent être plus fortement hydratées que la monochloro. En effet le coefficient d'extinction dans l'eau pour l'ultraviolet est très faible, surtout pour l'isomère trans ($\varepsilon < 2$ dans l'eau, contre 50 à 60 dans des solvants non aqueux).

Les mesures dans le dioxanne à 75 % confirment cette hypothèse. I augmente, au lieu de diminuer par rapport à l'eau, comme l'exigerait la loi de viscosité. Elle reste particulièrement faible pour l'isomère trans, qui conserve seul une allure purement cinétique.

Nous nous attendions à ce que chaque isomère dichloré donne dans ce dernier milieu deux vagues, chacune de 2 F, correspondant à la réduction successive des deux atomes de chlore, la première réduction devant aboutir à la monochlorocyclohexanone, la deuxième vague serait la même pour les trois isomères. Nous trouvons bien dans chaque cas, deux vagues d'intensité sensiblement égale; la hauteur de chaque vague correspond à environ 2 F, sauf pour l'isomère trans, où elle est notablement plus faible. Une électrolyse à potentiel contrôlé nous a permis de vérifier la libération de deux ions chlore par molécule de dichlorocétone. Cependant la deuxième vague ne se produit pas au même potentiel pour les trois isomères, ce qui nous laisse un doute sur le mécanisme chimique de la réduction.

Enfin nous avons répété les polarogrammes en milieu anhydre, dans le diméthylformamide [11]. Les courbes sont fortement atypiques, les vagues sont souvent très étalées, de sorte que les potentiels de demi-vague sont alors mal définis. On retrouve l'ordre de facilité des réductions : les isomères géométriques, dont les polarogrammes sont cette fois, sinon identiques, du moins extrêmement voisins, sont plus réductibles que le dérivé monochloré, mais nettement moins que le géminé. Les coefficients de température sont voisins de 1 %. Dans tous les cas, le polarogramme est dédoublé en deux vagues correspondant chacune à environ 1 F. Les phénomènes chimiques ne peuvent pas encore s'interpréter clairement avec les données actuelles.

Du point de vue chimique, il faut conclure que nos cyclanones chlorées possèdent une tendance très sensible à s'hydrater, et que la différence entre les isomères cis et trans tient à leur hydratation plus qu'à leur facilité propre de réduction.

	Eau.			Dioxanne 75 %. Eau-LiCl 0,1 N.		D. M. F. $(Et_4N)I$ 0,05 N.	
	pH.	EV/SCE.	I.	EV/SCE.	I.	EV/SCE.	I.
Monochloro...	6	1,06	1,50				
	7	1,07	1,63				
	8	1,04	1,78				
	9,35	1,06	1,93				
	KCl 0,1 N	1,10	1,98				
	KCl 1,0 N	1,04	2,86				
				1,48	2,6	1,67	1,84
						1,91	1,63
Dichloro :							
Cis.........	7	0,89	0,91	1,30	1,99	1,32	1,59
				1,71	2,03	1,72	1,66
Trans.......	7	0,74	0,42	1,40	1,38	1,32	1,49
				1,67	1,34	1,72	1,74
Gem........	7	0,25	0,66	1,07	1,94	0,95	2,20
		1,20	0,36	1,56	1,70	1,82	0,98

Paramètres polarographiques : T = 25° C, C = 2 mM/l.

Tampons : pH 6, 7, 8 : KH_2PO_4 0,05 M + NaOH ;

pH 9,35 : NH_4Cl 0,5 M + NH_4OH.

Dans l'eau et dans le D. M. F. pas de suppresseur; dans le dioxanne-eau : méthylcellulose 2,5.10[illegible].

I en unités habituelles, suivant Kolthoff et Lingane.

(1) J. C. PARIAUD et C. PERRUCHE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1514.

(2) J. P. ELVING et R. E. VAN ATTA, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 676.

(3) A. KIRRMANN, M. VILKAS et DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418.

(4) DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 426.

(5) KIRRMANN et P. FEDERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 944.

(6) P. FEDERLIN, *ibid.*, 1958, p. 949.

(7) K. VESELY et R. BRDICKA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 12, 1947, p. 313.

(8) R. BIEBER et G. TRUMPLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 706.

(9) A. KIRRMANN, *Industrie chimique belge*, 21, 1956, p. 895.

(11) J. C. PARIAUD et C. PERRUCHE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 185.

(10) P. H. GIVEN et M. E. PEOVER, *P. V. du IIe Congrès internat. de Polarographie*, Cambridge, 1958.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Augmentation transitoire de frottement intérieur au cours de la précipitation isotherme du carbone dans un alliage fer-carbone.* Note (*) de M. **Gaston Collette**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'évolution, en fonction du temps, du frottement intérieur d'un alliage fer-carbone au cours de la précipitation isotherme du carbone, consécutive à une mise en solution dans le domaine α suivie d'une trempe à l'eau, a permis de mettre en évidence une augmentation transitoire de frottement intérieur.

Dans le but d'étudier, par frottement intérieur, l'influence du molybdène sur la cinétique de la précipitation du carbone dans le fer α, nous avons préalablement déterminé la cinétique de la précipitation du carbone dans un alliage fer-carbone à basse teneur en carbone. Les éprouvettes utilisées se présentaient sous la forme de lames métalliques de dimensions suivantes : $70 \times 11 \times 0,7$ mm. Le métal avait la composition initiale suivante : C, 0,0092 %; Si, 0,024 %; P, 0,003 %; S, 0,005 %; O_2, 0,003 %; Mn, 0,0004 %.

Le frottement intérieur a été mesuré à l'aide d'un hystérésimètre composé décrit dans une Note précédente [1]. Les mesures ont été effectuées dans tous les cas à 27,5° C avec une période d'oscillations forcées de l'éprouvette égale à $4,640 \pm 0,01$ S, ce qui correspondait aux conditions du pic du carbone dans le fer α. Les traitements thermiques ont été faits sur des éprouvettes mises en ampoules de silice scellées sous vide. La première expérience a été faite sur une éprouvette recuite 15 h à 750° C et trempée ensuite à l'eau glacée. La figure 1 présente l'évolution du frottement intérieur de l'éprouvette en fonction du temps. On distingue une baisse du frottement intérieur, relativement rapide étant donné la température peu élevée (27,5° C) à laquelle ont été faites les mesures, puis au bout de 3 h 30 mn une augmentation brutale du frottement intérieur suivie à nouveau d'une diminution lente de celui-ci.

Une deuxième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi, avant la trempe à l'eau glacée, le traitement thermique suivant : recuit de 15 h à 750° C, puis refroidissement jusqu'à 625° C et maintien de 24 h à cette température. Le graphique de la figure 2 montre que l'évolution du frottement intérieur, en fonction du temps, de l'éprouvette a une allure analogue à celle observée au cours de la première expérience. Toutefois la remontée transitoire du frottement intérieur a une amplitude beaucoup moins grande que dans la première expérience.

Une troisième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi, avant la trempe à l'eau glacée, le traitement thermique suivant : recuit de 15 h à 750° C puis refroidissement jusqu'à 600° C et maintien de 24 h à 600° C. Nous avons choisi 600° C car, à cette température, la limite de solubilité du carbone dans la ferrite est égale, d'après Fast [2], à 0,0092 %,

valeur précisément égale à la teneur en carbone des éprouvettes utilisées. La courbe du frottement intérieur en fonction du temps ne présente plus, cette fois, une remontée transitoire mais un palier d'une durée totale de 6 h.

Une quatrième expérience a été faite sur une éprouvette ayant subi avant la trempe à l'eau glacée le traitement thermique suivant : recuit

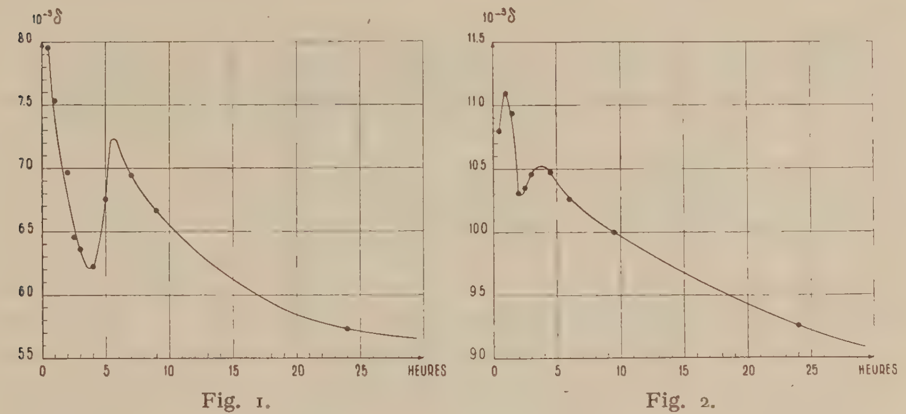


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

Fig. 2. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 625° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

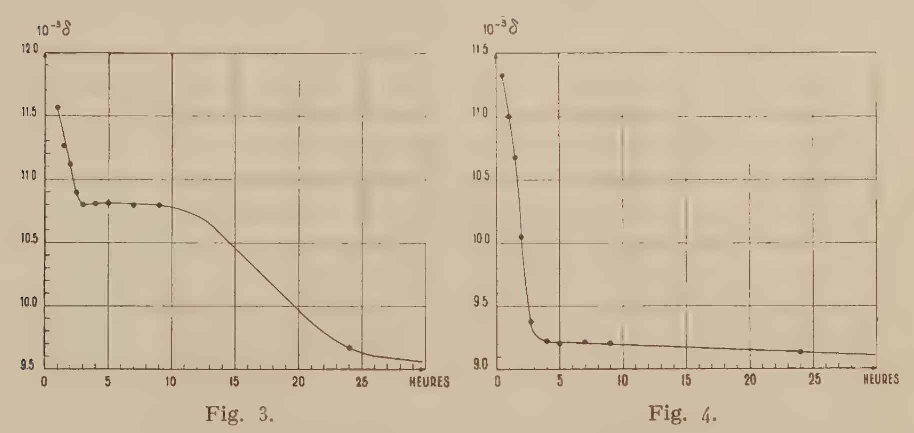


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 600° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

Fig. 4. — Fe-C C = 0,0092 %.
15 h à 750° C sous vide + 24 h à 575° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

de 15 h à 750° C puis refroidissement jusqu'à 575° C et maintien de 24 h à 575° C, c'est-à-dire à une température où une partie seulement du carbone peut être mise en solution. Le graphique de la figure 4 montre que le frottement intérieur décroît très régulièrement en fonction du temps et que la courbe ne présente ni remontée transitoire ni palier.

On voit ainsi l'influence considérable de la température de recuit précédant la trempe sur la cinétique de la précipitation isotherme du carbone dans le fer α.

L'examen des courbes des figures 1, 2 et 3 suggère que, lorsque la trempe est effectuée à partir d'une température supérieure à 600° C, il se forme successivement, par précipitation du carbone, une phase métastable dispersée qui se redissout tandis qu'apparaît la phase stable (cémentite). L'augmentation transitoire de frottement intérieur correspondrait alors au moment où les précipités de la phase métastable atteindraient une taille subcritique. Par contre, lorsque la trempe est effectuée à partir d'une température inférieure à 600° C, la courbe de la figure 4 montre qu'il précipite une seule phase, ce qui est à attendre puisque, avant la trempe, il existait des germes de cémentite dans la ferrite.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) G. Collette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(2) J. D. Fast, *Revue Technique Philips*, 13, décembre 1951, p. 173.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'observation, par figures de Bitter, des domaines élémentaires d'échantillons de fer de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Francis Dabosi** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans cette Note, nous présentons quelques observations des domaines de Weiss d'échantillons de fer de différentes puretés. Nous avons utilisé la méthode des figures de Bitter. Cette étude porte essentiellement sur le fer électrolytique et sur le fer préparé par la méthode de la zone fondue (1).

Les éprouvettes, sous forme de plaquettes rectangulaires (40×7 mm) ont une épaisseur de 0,2 mm. Dans certains cas, les études ont été faites sur des cristaux de grandes dimensions préparés suivant une technique précédemment décrite (2). La désaimantation préalable est réalisée par application d'un champ alternatif d'amplitude décroissante, l'échantillon faisant partie d'un circuit magnétique fermé.

Les observations se rapportent à la comparaison des figures de Bitter sur des cristaux de dimensions et d'orientation aussi voisines que possible. L'orientation approximative a été rapidement définie par la forme des figures de corrosion développées sur l'échantillon poli électrolytiquement (3). Nous avons étudié plus particulièrement les figures de Bitter sur des cristaux dont un plan (100) est confondu ou très proche de la surface de l'éprouvette. Nous disposions de fer Armco brut, de fer Armco purifié par recuit dans l'hydrogène, de fer électrolytique et de fer de zone fondue. Nous constatons que les parois de Bloch, parfaitement régulières dans le cas du métal de plus haute pureté, sont moins bien définies ou même difficilement observables dans le métal moins pur et se révèlent beaucoup plus lentement.

Par ailleurs, à grosseur de grain égale, les domaines principaux sont nettement plus grands dans le cas du fer de zone fondue.

Les figures 1 et 2 résument les résultats observés. On constate que la largeur D des domaines est de l'ordre de 120 μ pour le fer électrolytique (*fig.* 1) alors qu'elle atteint 170 μ avec le fer de zone fondue (*fig.* 2). Ces observations ont été faites sur des grains ayant une surface de 4 mm² environ. Sur les cristaux de plus grandes dimensions, 1 cm² par exemple, la largeur des domaines observés sur le fer de zone fondue est de 300 à 400 μ environ. Pour le fer électrolytique, dans les mêmes conditions, leur largeur excède rarement 250 μ.

La figure 3 montre les figures de Bitter observées sur un cristal de fer de zone fondue dont l'orientation (100) est mise en évidence par les figures de corrosion.

Si l'on étudie les mêmes figures sur des cristaux de petites dimensions, 0,2 mm² environ, on observe dans le cas du fer de zone fondue un petit nombre de domaines d'une largeur moyenne de 150 μ, comme l'indique

la figure 4. L'examen de ce cristal sur l'autre face de l'éprouvette, dont l'épaisseur est de 100 μ, montre exactement la même structure. Cette valeur de 150 μ a été confirmée par des mesures de perméabilité magnétique en courant alternatif, en fonction de la fréquence et par la détermination de l'anomalie σ_a/σ de la résistivité électrique sur le même échantillon ([1]).

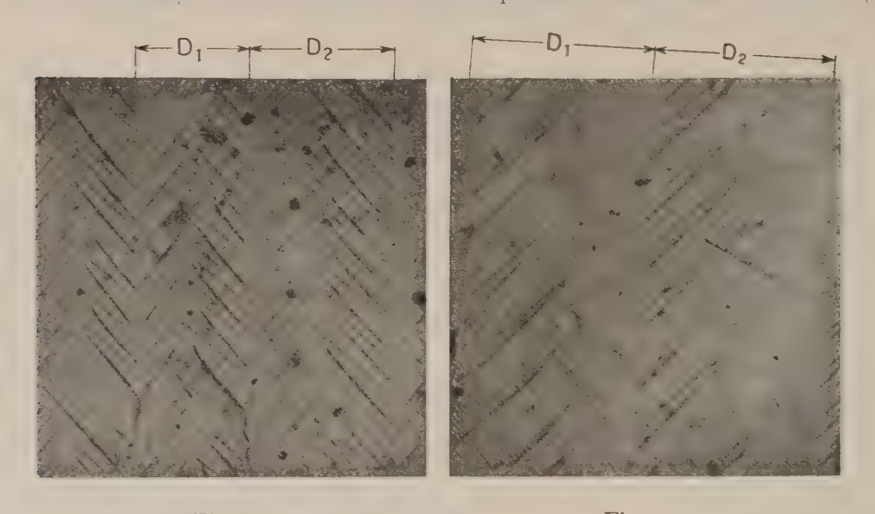


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer électrolytique (G × 165).
Noter la largeur variable des domaines principaux ($D_1 = D_2$).
Fig. 2. — Fer de zone fondue (G × 165).
Noter la largeur sensiblement constante des domaines principaux ($D_1 \neq D_2$).

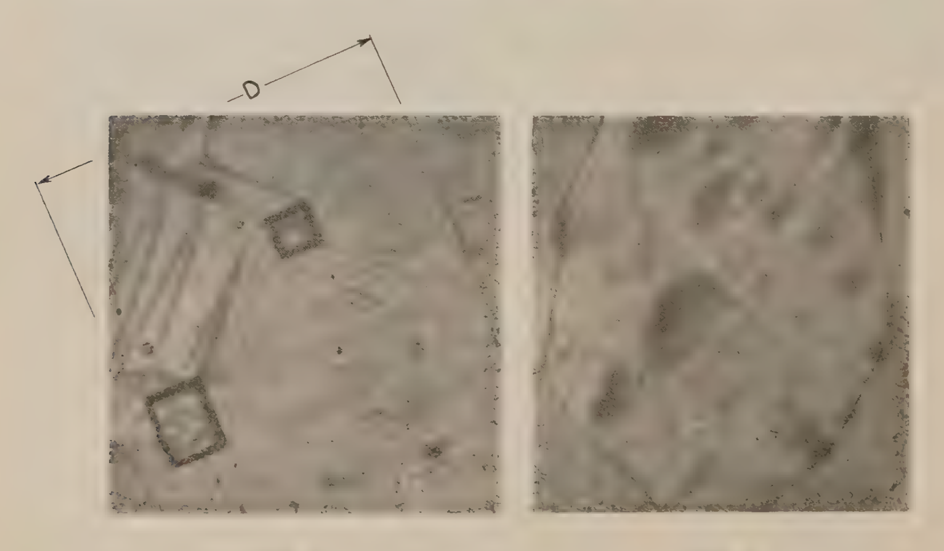


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue (G × 170).
Remarquer les domaines de fermeture se formant à partir d'une figure de corrosion.
Fig. 4. — Fer de zone fondue (G × 140).

Les variations d'aimantation des éprouvettes sous l'action d'un champ continu extérieur se traduisent par des sauts discontinus des parois. L'amplitude de ces sauts est plus importante quand le métal est le plus pur. De plus, dans le cas du fer électrolytique, le déplacement des parois ne se produit pas de la même façon sur toute leur longueur. Ceci traduit dans le réseau du métal le moins pur un manque d'homogénéité plus grand dû à une plus forte densité de défauts.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(2) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) J. Bardolle, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1416.

(4) I. Epelboin, *Rev. Metall.*, 49, 1952, p. 863.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de faibles quantités d'impuretés sur la restauration des propriétés mécaniques du fer fortement écroui.* Note (*) de MM. **Paul Morgand** et **Christian Messager**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation par microscopie électronique des modifications de structure intervenant au cours du recuit du fer fortement écroui ([1]) nous a permis de montrer que la restauration avant recristallisation ne pouvait s'observer qu'en présence d'impuretés, cette restauration n'ayant pas lieu dans le fer purifié par zone fondue.

Pour étudier l'influence de cette évolution sur les propriétés mécaniques, nous avons effectué des essais de microdureté sur des échantillons de fer de différentes puretés : fer « Armco », fer « Armco » purifié sous hydrogène, fer électrolytique ([2]), et fer purifié par zone fondue ([3]).

Sur ces échantillons écrouis par laminage à un taux de réduction $(e_0 - e)/e_0 = 96{,}5\ \%$ et recuits à diverses températures pendant 2 h. Nous avons mesuré la microdureté de la matrice écrouie et éventuellement, des portions recristallisées. Les mesures effectuées sur des plaquettes de 10, 5/100e de millimètre d'épaisseur sous différentes charges, ont toutes été rapportées à une diagonale d'empreinte de 20 μ.

Les mesures de microdureté effectuées sur le fer « Armco » non purifié (courbe I) montrent que la dureté de ce métal varie peu par recuit à température inférieure à 400° C. Par contre, la microdureté des parties non recristallisées décroît très vite au-dessus de 400° C. Cet adoucissement correspond au perfectionnement et au grossissement général des blocs d'écrouissage observés par microscopie électronique ([1]).

Lorsque le fer « Armco » a été soumis à un recuit de purification de 48 h à 870° C sous hydrogène pur et sec (courbe II) la microdureté du métal écroui est inférieure à celle trouvée dans le cas du fer non purifié, et l'adoucissement a lieu à une température légèrement plus basse.

Ces différences de dureté à l'état écroui et de température de début de restauration sont plus marquées dans le cas du fer électrolytique (courbe III). Le fer électrolytique a une dureté inférieure à celle du fer « Armco » purifié écroui et commence à se restaurer après recuit de 2 h à 300° C.

La microdureté du fer de zone fondue écroui, bien que très inférieure à celle du fer électrolytique soumis au même traitement, n'est pas identique en divers points de l'échantillon, elle est comprise entre 100 et 130 kg/mm^2. Nous pensons pouvoir attribuer ces variations de microdureté à des hétérogénéités de déformation dues au fait que le laminage a été effectué sur un petit nombre de cristaux. La taille moyenne des cristaux du fer de zone fondue que nous avons laminé, était en effet de plusieurs millimètres carrés, alors que celle des cristaux de fer « Armco » ou de fer électrolytique, était voisine de 0,08 mm^2.

Les mesures de microdureté effectuées avant et après recuit sur une même plage de l'échantillon, nous ont permis de constater que le fer de zone fondue ne présentait pas de restauration des propriétés mécaniques avant recristallisation.

En conclusion, nous montrons que la présence d'impuretés dans le fer, augmente considérablement le durcissement par déformation, l'influence des impuretés s'accentue pour les très faibles teneurs.

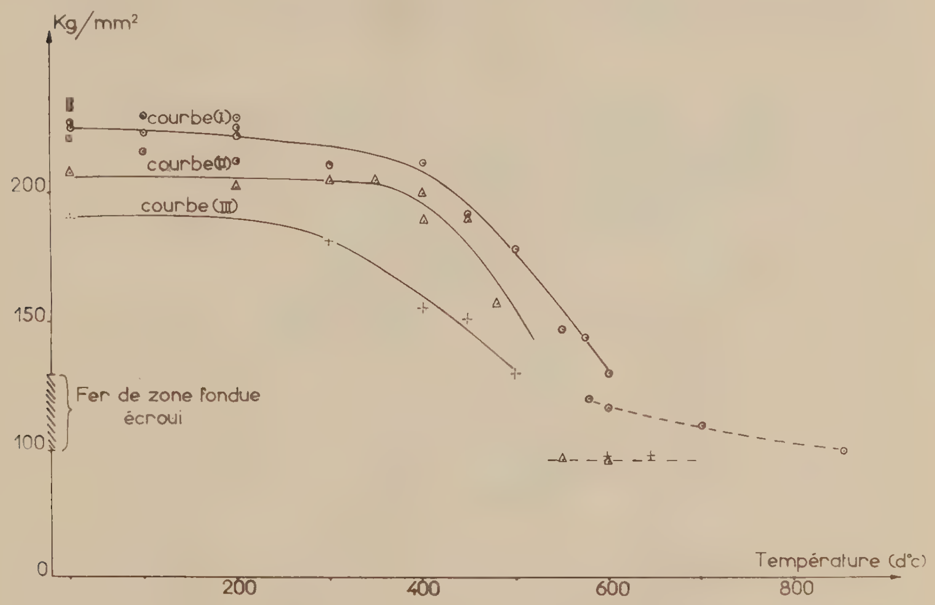


Fig. 1. — Variation de la microdureté en fonction de la température de recuit.
Courbe I : ⊙ Fer « Armco ».
« II : △ Fer « Armco » purifié sous hydrogène.
« III : + Fer électrolytique.

Nous montrons également que la restauration de la dureté avant recristallisation du fer électrolytique et du fer « Armco », ne peut être décelée dans le fer de zone fondue. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la microscopie électronique ([1]).

Dans le fer « Armco », la chute de microdureté observée à partir de 400° C, correspond au perfectionnement et au grossissement général des blocs d'écrouissage. Au contraire dans le fer de zone fondue, l'invariance des propriétés mécaniques avant recristallisation traduit l'absence de toute évolution structurale avant la recristallisation.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) C. Messager, *Thèse* (sous presse).

(2) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

(3) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

METALLURGIE. — *Influence de la pression sur l'oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique.* Note (*) de M. **Michel Colombié**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après des essais systématiques conduits à 525° C, nous avons pu prouver que la pression partielle d'anhydride carbonique entre 1 et 16 kg/cm² augmente la vitesse d'oxydation du fer, des aciers au carbone et d'un acier à 3 % de chrome.

L'oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique a fait jusqu'ici l'objet d'études peu nombreuses, généralement limitées à des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique (1) à (3).

A l'aide d'une thermobalance, réalisée par nous (4), nous avons déterminé les cinétiques de corrosion par ce gaz jusqu'à 16 kg/cm² des aciers ci-dessous. Nous avons mis en évidence l'influence de la pression.

		Acier			
	Fer Irsid.	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.
C......	0,0015	0,114	0,404	0,985	0,110
Si......	<0,001	0,29	0,32	0,36	0,26
Cu.....	0,0008	0,15	0,17	0,15	0,135
Cr......	<0,0002	0,12	0,06	0,115	3,08
Al......	<0,002	0,032	0,057	0,015	0,089
Mn.....	<0,002	0,51	0,61	0,57	0,54
S.......	0,003	0,013	0,010	0,010	0,012
P......	<0,002	0,016	0,015	0,017	0,015
Ni......	<0,002	0,13	0,05	0,23	0,18
O......	0,015	–	–	–	–

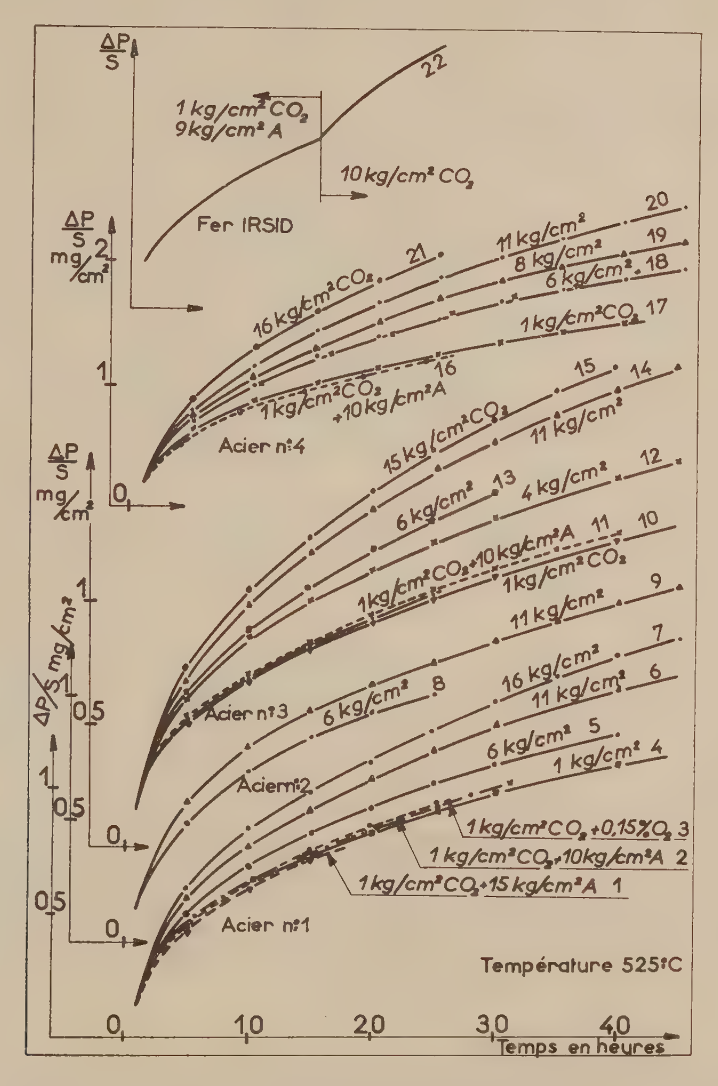
Méthode expérimentale. — Nos éprouvettes, en forme de plaquettes, subissent une série de traitements qui nous permettent d'obtenir un métal dépourvu de contraintes résiduelles et de gaz occlus, à grains fins et désorientés et dont la surface est bien représentative de l'ensemble. La mise en température de l'enceinte est soigneusement contrôlée. Le refroidissement se fait sous une pression inférieure à 10^{-4} mm Hg.

Nous négligeons systématiquement les premiers stades de la réaction qui, pour des raisons de germination, donnent des résultats trop dispersés. Nous n'étudions ici que l'augmentation de poids à partir de la même épaisseur d'oxyde pour chaque essai. Pour ce faire, nous reportons toutes nos courbes à une origine constante non nulle, si c'est nécessaire, par une translation parallèle à l'axe des temps.

Compte tenu de ces précautions, nos expériences se sont révélées reproductibles à 5 % près en ce qui concerne les aciers.

Oxydation des aciers. — Les courbes 4 à 7, 8 et 9, 10, 12 à 15 et 17 à 21 ont été obtenues avec de l'anhydride carbonique seul (impuretés : O_2, 0,01 % ; N_2, 0,02 % ; eau, traces) sous des pressions variant de 1 à 16 kg/cm².

Ces essais réalisés à 525° C montrent tous une cinétique à allure parabolique et indiquent, sans aucune doute possible que, dans ces conditions, une augmentation de la pression totale de CO_2 accélère la réaction. Nous avons montré que cette accélération est due à la pression partielle de CO_2 et



non à l'influence de paramètres secondaires : convection, formation accessoire de CO, oxygène contenu par le gaz.

La convection augmente avec la pression totale régnant à l'intérieur de l'enceinte. Les oxydations représentées par les courbes 1, 2, 10 et 16 ont été réalisées dans des mélanges CO_2-A (argon titrant plus de 99,995 % A) dosés pour une pression totale de 11 ou 16 kg/cm² et une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm². Nous avons alors systématiquement

retrouvé les courbes déjà obtenues pour des réactions avec l'anhydride carbonique seul sous 1 kg/cm². Ces expériences prouvent que, dans nos conditions expérimentales, la convection ne joue qu'un rôle négligeable.

Nos essais sont faits en milieu confiné. La teneur en oxyde de carbone, formé lors de la réaction, augmente progressivement, et ceci d'autant plus que la pression de gaz oxydant est plus faible. Nous avons, au cours d'une oxydation par CO_2 seul sous 1 kg/cm², remplacé le gaz déjà utilisé par du gaz neuf; nous avons donc éliminé, par là même, l'oxyde de carbone formé. La courbe d'augmentation de poids obtenue ne présente aucune discontinuité. Ceci montre que cette faible augmentation de la teneur en CO (inférieure à 1 %) n'a qu'une influence secondaire sur la cinétique.

Notre gaz contient de l'oxygène à l'état d'impureté dont le volume total introduit dans l'enceinte augmente avec la pression de CO_2. Nous avons avons effectué un essai avec de l'anhydride carbonique sous 1 kg/cm² contenant 0,15 % d'oxygène, soit le même volume que pour l'expérience réalisée à 15 kg/cm² avec l'anhydride carbonique ordinaire. Nous avons obtenu la courbe déjà déterminée dans les conditions normales (courbe 3). La faible teneur en oxygène du gaz est donc sans importance notable sur les vitesses des réactions étudiées.

Compte tenu de ces remarques, nous pensons avoir montré que la cinétique d'oxydation des aciers au carbone et d'un acier à 3 % de chrome augmente avec la pression partielle de CO_2 pour des températures inférieures à 570° C.

Oxydation du fer pur. — L'orientation cristalline du métal influe de façon extrêmement sensible sur la vitesse d'oxydation ([8]). Nous n'avons pas encore pu obtenir pour un fer très pur un métal à grains suffisamment fins. Pour cette raison, nos résultats dans ce cas ne sont pas reproductibles, et nous n'avons pas opéré comme précédemment pour l'acier.

Cependant, en cours d'expérience, nous avons remplacé le gaz oxydant dosé pour une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm² par un gaz nouveau dosé pour 10 kg/cm². Nous avons enregistré sur la courbe d'augmentation de poids une discontinuité très nette (courbe 22). Cette expérience indique qualitativement que la pression partielle d'anhydride carbonique influe sur la vitesse d'oxydation du fer pur.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) W. W. Smeltzer, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 377.
(2) H. Pfeiffer et C. Laubmeyer, *Z. Electrochem.*, 59, 1955, p. 579.
(3) K. Hauffe et H. Pfeiffer, *Z. Metallk.*, 44, 1953, p. 27.
(4) V. I. Arkharov, *Fiz. Met. Metalloved S. S. S. R.*, 5, 1957, p. 251.
(5) D. Leclercq, C. Chevillard et R. Darras, *Rapport C. E. A.*, C. E. N., Saclay.
(6) R. Darras, D. Leclercq et C. Bunard, *Rapport C. E. A.*, C. E. N., Saclay.
(7) P. Bastien et M. Colombié, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 1959, p. 411-417.
(8) J. Benard et J. Talbot, *Rev. Met.*, 45, 1948, p. 78.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la stabilisation de la zone fondue et l'application de ce procédé à la purification de l'étain.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs décrivent un dispositif permettant de maintenir constante la longueur d'une zone fondue se déplaçant le long d'un barreau métallique par asservissement de la puissance de chauffe à une grandeur fonction des fuites thermiques de ce dernier (température de ses deux extrémités par exemple).

Ayant fait subir à un barreau d'étain contenant une trace d'argent radioactif (^{110}Ag période 270 jours) un passage de zone fondue à la vitesse de 0,5 cm/h nous avons constaté par autoradiographie la présence de bandes alternées de forte et de faible concentration en argent dues aux fluctuations de la vitesse de déplacement de l'interface de solidification. Ces fluctuations résultent des corrections manuelles de puissance qu'on effectue pour tenter de compenser les variations des fuites thermiques du barreau au cours du déplacement de la zone fondue.

L'examen des courbes 1 et 2 représentant la température le long d'un même barreau pour deux positions d'une zone fondue de même longueur montre en effet que les pertes calorifiques par rayonnement sont plus élevées lorsque la zone fondue est au milieu du barreau que lorsqu'elle est en tête.

Pour obtenir un ajustement automatique de la puissance de chauffe à la valeur convenant au maintien de la constance de la longueur de la zone fondue, au cours de son déplacement, il fallait trouver un moyen d'asservir cette puissance à une fonction bien définie des fuites thermiques.

La fonction choisie est la température de deux points du barreau situés de part et d'autre de son milieu.

En effet, l'expérience a montré (*fig.* 3) que les valeurs exprimant en fonction de la position de la zone le long du barreau, l'une la variation de la température t_f du four, et les autres les températures t_1 et t_2 des deux extrémités du barreau, pour une longueur de zone fondue donnée Z, vérifient la relation

$$\alpha_1 t_1 + \alpha_2 t_2 + t_f = \beta, \tag{1}$$

où α_1, α_2 et β sont des constantes qui dépendent de la longueur de la zone fondue choisie et des caractéristiques thermiques du barreau et du montage. Lorsque le barreau et le montage sont symétriques thermiquement, on a $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ et l'équation (1) devient

$$\alpha(t_1 + t_2) + t_f = \beta. \tag{2}$$

Ayant constaté que cette relation demeurait vérifiée lorsque la zone se déplaçait à vitesse lente (0,5 cm/h par exemple) le long du barreau,

sa longueur restant constante, nous avons pensé qu'on pouvait mettre en œuvre un dispositif reliant des grandeurs électriques fonctions de ces trois températures pour obtenir la régulation désirée.

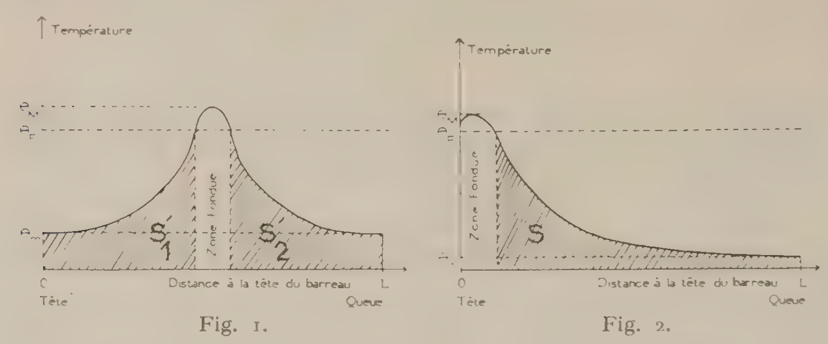


Fig. 1. Fig. 2.

Courbes représentant la température le long du barreau pour deux positions de la zone fondue ($S'_1 + S'_2 > S$).

Fig. 1. — Zone fondue au milieu du barreau.

Fig. 2. — Zone fondue en tête du barreau.

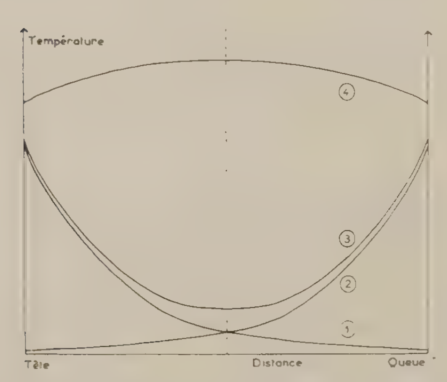


Fig. 3. — Courbes exprimant en fonction de la position de la zone fondue le long du barreau les variations : 1, de la température t_1 de la tête du barreau; 2, de la température t_2 de la queue du barreau; 3, de la somme des températures $t_1 + t_2$; 4, de la température t_f du four.

Dans le cas de l'étain nous avons utilisé le montage suivant (1) :

Un couple thermoélectrique (chromel-alumel) était plongé dans le métal à chacune des extrémités du barreau et un autre disposé dans le four. Les soudures froides de ces trois couples étaient maintenues à température ambiante.

La somme d'une fraction μ des forces thermoélectriques e_1 et e_2 des couples du barreau (fraction obtenue à l'aide d'un potentiomètre) et de la force thermoélectrique e_f du couple du four était envoyée dans un régulateur électronique à millivoltmètre. Le dispositif étant monté de telle sorte qu'à un accroissement au-delà d'une certaine valeur C de la somme des forces thermoélectriques (valeur que définit la position de l'index du régulateur) corresponde une diminution de la puissance de chauffe et inversement.

Si l'on place le four en une position donnée le long du barreau on voit qu'on obtient dès sa mise en chauffe une élévation de la température t_f donc de e_f, élévation qui entraînera par conductibilité thermique celle de t_1 et t_2 donc de e_1 et e_2. Au bout d'un certain temps

un équilibre thermique s'établit et cet équilibre correspond à la vérification de la formule suivante :

$$\mu(e_1 + e_2) + e_f = C, \quad (3)$$

relation imposée par le montage électrique.

Du fait que les forces thermoélectriques e_1, e_2 et e_f sont des fonctions continues et sensiblement linéaires des températures t_1, t_2 et t_f, on voit que ce montage permet de satisfaire aux conditions imposées par la formule (2), c'est-à-dire d'obtenir une zone fondue de longueur constante.

Les valeurs des constantes μ et C, définissant respectivement la position du curseur du potentiomètre et celle de l'index du régulateur sont déterminées par calcul à partir des valeurs obtenues en mesurant e_1, e_2 et e_f pour deux positions, non symétriques par rapport au milieu du barreau, de la zone fondue de longueur désirée.

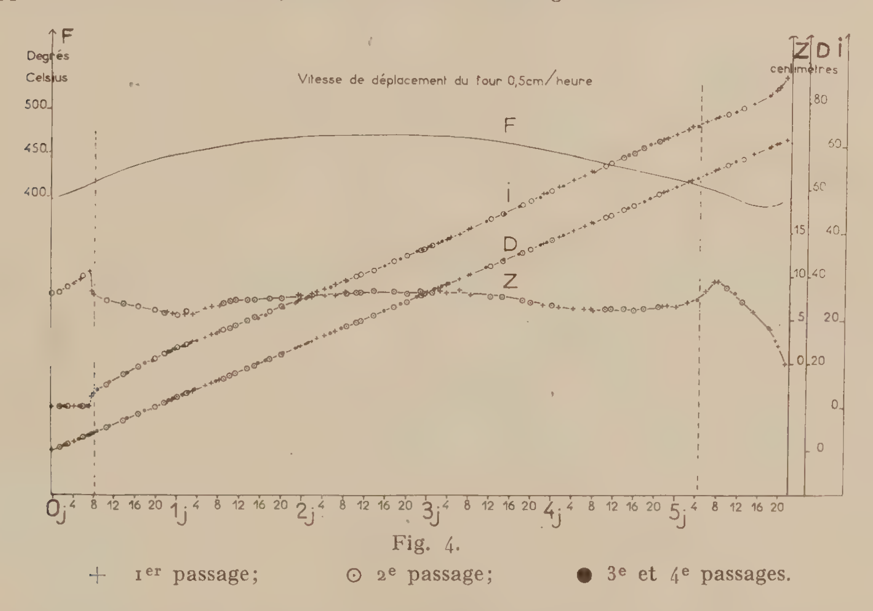


Fig. 4.

+ 1er passage; ⊙ 2e passage; ● 3e et 4e passages.

Pour un lingot d'étain de 76 cm de longueur, nous avons obtenu les valeurs suivantes des températures qui montrent que le lingot est symétrique thermiquement :

Position de a zone	Z. (mm).	t_1. (°C).	t_2. (°C).	$t_1 + t_2$. (°C).	t_f. (°C)
Interface de solidification 41 mm de la tête	87	217	30	247	447
Zone fondue au milieu du barreau	90	58	58	116	500
Interface de fusion à 41 mm de la queue	89	30	218	248	452

Le réglage du dispositif ayant été effectué à partir de ces valeurs, nous avons enregistré en fonction du temps (exprimé en jours et heures) la température de four F, la longueur de zone Z, le déplacement du four D et celui de l'interface de solidification I (*fig.* 4).

On peut constater que les points correspondant aux passages successifs s'alignent parfaitement, ce qui montre la fidélité du procédé.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Reich et F. Montariol, *Journées d'Automne de Métallurgie*, octobre 1960; *Revue de Métallurgie* (sous presse) Mesures et Contrôle Industriel (sous presse) et Brevet français n° P. V. 841.136.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés physicochimiques des polychlorures de phosphonitrile en solution.* Note (*) de MM. **Roger Knoesel**, **Jacques Parrod** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

En solution dans le chloroforme ou le toluène, les molécules de polychlorure de phosphonitrile (caoutchouc minéral), $(PCl_2{=}N)_n$, se comportent comme des chaînes sans ramification, aux configurations mobiles. De façon corrélative, la conjugaison de nombreuses doubles liaisons n'entraîne pas de déplacement appréciable du maximum d'absorption correspondant dans l'ultraviolet.

Les polychlorures de phosphonitrile $(PCl_2{=}N)_n$ ont, depuis longtemps, retenu l'attention, en raison de leurs propriétés semblables à celles du caoutchouc. Il faut attendre, cependant, jusqu'à ces dernières années (1) pour trouver des indications précises sur l'isolement de variétés solubles et la mesure de leurs masses moléculaires moyennes; celle-ci a été effectuée par osmométrie.

Nous avons cherché à établir le comportement de ces substances en solution, par la méthode de diffusion de la lumière, appliquant à des molécules minérales des théories et des procédés de mesure limités en général jusqu'ici aux chaînes carbonées.

Plusieurs échantillons de polychlorure de phosphonitrile ont été préparés en suivant les indications de Schenckrömer (2) un peu modifiées, à partir du trimère cyclique. Afin d'isoler des séries d'échantillons de masses moléculaires moyennes décroissantes, nous avons effectué des fractionnements par précipitation, à l'aide de l'éther de pétrole, du produit brut en solution dans le toluène ou le chloroforme.

Les opérations se compliquent du fait que l'évaporation à sec doit être proscrite, le résidu n'étant plus que partiellement soluble. Nous avons donc été obligés d'opérer ainsi : les fractions sont reprises par un excès de solvant, aussitôt après séparation, puis, pour chasser l'éther de pétrole, on distille jusqu'à ce que le liquide qui passe présente à 10^{-4} près le même indice de réfraction que le solvant pur.

La détermination des masses moléculaires et des rayons de giration par diffusion de la lumière fait intervenir la quantité dn/dc. Pour que les mesures de cette grandeur soient reproductibles, nous avons dû employer comme solvant de référence un distillat de la solution étudiée. Nous avons obtenu ainsi 0,215 dans le toluène et 0,275 dans le chloroforme.

Dans le tableau ci-après nous avons rassemblé les résultats obtenus sur les fractions préparées à partir de deux produits distincts. Nous y avons fait figurer la viscosité intrinsèque mesurée par les méthodes classiques, le carré du rayon de giration R^2 obtenu par étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée ainsi que le rapport R^2/M_p.

N° fraction.	Solvant.	$[\eta].10^2$.	$\overline{M}_p.10^{-3}$.	$\overline{R}^2.10^{-4}$.	$\frac{\overline{R}^2}{\overline{M}_p}$.
1.	Toluène..........	82	1 425	184	1,29
2.	»	75	1 110	118	1,06
3.	»	59	712	85	1,02
4.	»	45	535	79	1,47
5.	»	–	412	39	0,94
6.	»	30	286	26	0,90
7.	»	14	115	4	0,33
1.	Chloroforme......	204	512	243	4,75
2.	»	178	411	165	4,01
3.	»	174	281	99	3,51
4.	»	118	185	92	4,96
5.	»	110	153	54	3,51
6.	»	82	116	47	4,03
7.	»	74	61	21	3,51
8.	»	60	58	17	2,86
9.	»	31	29	15	5,07

On sait que les mesures de diffusion de la lumière sont difficiles à interpréter lorsque des agrégats ont tendance à se former dans la solution, et deux faits semblent montrer qu'il en est ainsi. D'abord les valeurs obtenues pour les rayons de giration sont beaucoup plus élevées qu'on ne l'attendait. Ainsi pour un polymère de masse moléculaire 115 000 on trouve un rayon de giration de l'ordre de 200 Å, manifestement trop grand. Ensuite dans le chloroforme nous avons noté un second coefficient de viriel négatif, signe inattendu étant donné la qualité de ce solvant. Cette valeur s'explique par la présence d'associations dont la proportion décroît quand la concentration tend vers zéro.

Devant les difficultés d'interprétation de ces résultats nous avons comparé les valeurs de la masse moléculaire obtenues dans deux solvants différents pour un même échantillon. On trouve 317 000 dans le toluène et 281 000 dans le chloroforme; cette concordance semble légitimer nos mesures de masses.

En portant le logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction du logarithme des masses mesurées, les points se placent sur des droites. On peut donc mettre la relation entre viscosité et masse sous la forme $[\eta] = KM^a$, en adoptant pour K les valeurs $3,89.10^{-3}$ dans le toluène, $1,32.10^{-1}$ dans le chloroforme et pour a, respectivement 0,71 et 0,56.

Patat avait trouvé $K = 16,5.10^{-3}$ et $a = 0,69$ dans le toluène, à partir des mesures de pression osmotique sur des échantillons de masses moléculaires inférieures à celles des nôtres. Cette différence est liée à la polydispersité des fractions. Cette loi de viscosité est du type de celles obtenues pour tous les polymères en chaînes classiques; elle montre que les molécules de polychlorure de phosphonitrile en solution doivent affecter la forme de chaînes flexibles obéissant à une statistique voisine de la

statistique de Gauss. Il semble de plus que ces chaînes ne présentent pas de ramifications importantes. En effet, s'il en était ainsi, le taux de ramification devant normalement augmenter avec la masse moléculaire, les points représentatifs de la loi de viscosité devraient se placer, pour les masses moléculaires élevées, en dessous de la droite valable dans le domaine des petites masses. Il n'en est pas ainsi et de plus la quantité $\bar{R}^2/\overline{M}_p$, rapport du carré du rayon de giration à la masse moléculaire, augmente légèrement avec la masse, ce qui confirme cette absence de ramification. Il faut toutefois ne pas attacher trop d'importance à ce dernier résultat vu la valeur nettement trop élevée des rayons de giration mesurés.

Ainsi la conjugaison de multiples doubles liaisons n'entraîne pas de rigidité caractéristique de la chaîne. Elle n'a pas non plus pour conséquence, comme dans la chimie du carbone, de modification appréciable du spectre d'absorption ultraviolet. Nous avons en effet constaté qu'en solution dans le cyclohexane, le maximum d'absorption, attribuable selon toute probabilité aux doubles liaisons, situé à 2191 Å pour le trimère (3), atteint au plus 2 220 Å pour nos polymères de masses moléculaires élevées.

(*) Séance du 21 novembre 1960.

(1) F. PATAT et coll., *Makr. Chem.*, 6, 1951, p. 292; *Monatsh. Chem.*, 86, 1955, p. 718; *Angew. Chem.*, 3, 1959, p. 105.

(2) *Ber. der Chem.*, 57, 1924, p. 1343.

(3) KRAUSE, *Z. Elektrochem.*, 50, 1955, p. 1004.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de copolymères séquencés 2-vinylpyridine-styrolène par initiation anionique.* Note de MM. **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de la 2-vinylpyridine amorcée par réaction de transfert électronique, conduit à la formation de « polymères vivants », ce qui a permis la préparation de copolymères de 2-vinylpyridine et de styrolène comportant cinq séquences.

L'obtention de polymères possédant des extrémités carbanioniques actives permet la préparation de copolymères séquencés. Suivant qu'il existe une ou deux extrémités carbanioniques dans le polymère de départ, on obtient des copolymères constitués de deux ou trois séquences. De cette façon, on a pu préparer des copolymères styrolène-méthacrylate de méthyle ([1]), ([3]) et styrolène-oxyde d'éthylène ([2]), styrolène-acrylonitrile et méthacrylate de méthyle-acrylonitrile ([3]). Dans les deux premiers cas, les chaînes du deuxième monomère peuvent être obtenues aussi longues que l'on désire (si les conditions expérimentales sont satisfaisantes) car elles sont, elles aussi, terminées par des carbanions actifs. Cependant, comme ceux-ci ne sont pas capables d'amorcer à nouveau la polymérisation du styrolène, on ne peut pas avec ces monomères obtenir un plus grand nombre de séquences, à moins d'ajouter un troisième monomère réactif, dérivé acrylique ou éther cyclique par exemple.

Nous avons recherché des monomères dont la polymérisation est amorcée par l'anion styrolène et dont l'anion est lui-même capable d'amorcer la polymérisation du styrolène, ce qui permet l'obtention de polymères constitués d'un grand nombre de séquences.

D'après Szwarc, ces conditions sont réalisées dans le cas des couples styrolène-isoprène et styrolène-butadiène ([4]), mais aucune indication n'a été donnée jusqu'à présent sur les résultats expérimentaux. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi dans le cas du couple isoprène-styrolène (amorçage par le naphtalène sodium) et Korotkov ([5]) a, lui aussi, confirmé ce point (amorçage par le butyllithium). Cependant, l'existence signalée plus tard par Szwarc d'un transfert de chaîne au monomère ([6]) dans la polymérisation de l'isoprène propagée par $-CH_2^-Na^+$ laisse un doute sur la structure exacte des copolymères obtenus, et peut entraîner la formation de quantités appréciables d'homopolymères.

— Dans cette Note, nous allons exposer les résultats obtenus dans le cas du couple styrolène-2 vinylpyridine, pour lequel l'amorçage peut être effectué dans les deux sens. La polymérisation anionique des vinylpyridines n'avait jamais été signalée. La 4-vinylpyridine se polymérise elle aussi sous l'action du naphtalène-sodium.

— Les conditions opératoires décrites dans notre précédente publication [3] ont été légèrement améliorées afin de supprimer avec certitude la présence de naphtalène-sodium sur les parois du vase réactionnel. Dans ces conditions, l'homopolymère du deuxième monomère provient uniquement d'un amorçage par transfert de chaîne ou d'un amorçage par le naphtalène-sodium subsistant par suite d'un équilibre de transfert électronique. L'initiateur, préparé à partir des réactifs distillés sous vide, est conservé après filtration dans des tubes scellés. Nous avons cherché à favoriser l'obtention de séquences isomoléculaires en introduisant successivement dans le vase réactionnel le solvant, l'initiateur, et enfin le monomère par distillation progressive. Un agitateur magnétique assure l'homogénéisation du mélange réactionnel.

Premier exemple. — Dans 370 ml de tétrahydrofuranne contenant 5.10^{-4} mole de naphtalène-sodium à — 75°, on distille lentement 8,9 g (0,085 mole) de 2-vinylpyridine; dès le début de l'addition du monomère la solution se colore en rouge, et après 30 mn de réaction, on isole 10,5 % du mélange réactionnel. Toujours à la même température, on ajoute alors, par distillation lente, 5,0 g (0,048 mole) de styrolène; on laisse la réaction se poursuivre pendant 45 mn, puis on termine les chaînes par introduction sous vide de méthanol. Le polymère est précipité par l'eau, séché, pesé, broyé. La conversion en polymère est quantitative.

Comme nous l'avions préconisé dans une précédente Note [3], nous isolons le copolymère séquencé par extraction sélective. La poly-2-vinylpyridine (19 %) est extraite par le méthanol, et le polystyrolène (1 %) par le cyclohexène, le copolymère séquencé étant insoluble dans ces deux solvants. Les extractions des homopolymères sont arrêtées lorsque les quantités extraites deviennent négligeables. Le rendement minimal en copolymère séquencé est de 80 %.

Nous avons mesuré la viscosité intrinsèque des polymères dans le chloroforme à 25° avant et après addition du styrolène.

Pour l'homopolymère 2-vinylpyridine : $[\eta] = 0{,}51$.

Pour le copolymère séquencé : $[\eta] = 1{,}00$.

Deuxième exemple. — Dans 332 ml de tétrahydrofuranne contenant $5{,}2.10^{-4}$ mole de naphtalène-sodium à — 70°, on distille lentement 6,75 g (0,065 mole) de styrolène; il y a polymérisation et formation de « polymères vivants ». Après 3 h, on introduit, par distillation lente, 5,2 g (0,0495 mole) de 2-vinylpyridine et l'on maintient 1 h 15 mn à — 70°. On introduit ensuite 4,86 g (0,0464 mole) de styrolène, et après 30 mn de réaction les extrémités actives des chaînes sont détruites par addition de méthanol, sous vide. Le polymère est précipité par l'eau, séché et pesé; la conversion en polymère est complète.

L'isolement de ce copolymère est conduit comme précédemment : on extrait 2 % de poly-2-vinylpyridine et 4 % de polystyrolène.

Le rendement en copolymère séquencé est de 94 %.

Nous n'avons pas encore déterminé les conditions dans lesquelles se produit la polymérisation de la 2-vinylpyridine. Celle-ci peut se propager par l'intermédiaire d'une seule extrémité carbanionique ou par l'intermédiaire d'un bianion. Dans le premier cas, le copolymère séquencé préparé dans l'exemple 1 serait constitué de deux séquences; dans le deuxième cas, il contiendrait trois séquences.

— La polymérisation du styrolène amorcée par le naphtalène-sodium semble bien se produire par l'intermédiaire de bianions (7), (8) provenant de la dimérisation des ions radicaux initiaux. Le copolymère préparé dans l'exemple 2 doit donc être essentiellement constitué par cinq séquences : polystyrolène, polyvinylpyridine, polystyrolène, polyvinylpyridine, polystyrolène.

— La concentration en carbanions demeurant élevée en fin de réaction, rien ne s'oppose à la préparation de copolymères constitués par un plus grand nombre de séquences.

(1) M. Szwarc et A. Rembaum, *J. Pol. Sc.*, 22, 1956, p. 189.
(2) D. H. Richards et M. Szwarc, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 1644.
(3) G. Champetier, M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3653.
(4) M. Szwarc, *Symposium sur les macromolécules*, Wiesbaden, 1959.
(5) A. A. Korotkov, L. A. Chibaiev, L. M. Pyrkov, V. G. Aldochin et S. Ya Frenkel, *Vysokomol. Sœdin.*, 1, (3), 1959, p. 443.
(6) M. Litt et M. Szwarc, *J. Pol. Sc.*, 42, 1960, p. 159.
(7) R. Waac, A. Rembaum, J. D. Coombes et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2026.
(8) F. Wenger, *Makromol. Chem.*, 36, 1960, p. 200.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O *à* 150, 175 *et* 200°. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constituants du système ont été introduits comme précédemment ([1]) sous forme de solutions de bromure d'aluminium de concentrations diverses et d'alumine $Al(OH)_3$. Les mélanges ont été placés dans des récipients clos et maintenus pendant des temps variables allant de 1 à 500 h, à des températures fixées à 150, 175 et 200°.

A ces températures, les vitesses de réaction sont suffisantes pour que, sauf en solutions extrêmement diluées, l'alumine soit transformée. Elles deviennent infiniment lentes à la température ordinaire et par refroidissement le système final ne change pas de nature, à condition d'éviter la précipitation du sel neutre hexahydraté en n'utilisant que des teneurs en bromure inférieures à celle de la solution saturée, soit 1,9 mole pour 1000 g de solution. Dans ces conditions, il a été possible d'appliquer la méthode des restes à la détermination de la formule des composés, identifiés en outre par des rœntgénogrammes.

Les résultats ont été portés sur des diagrammes triangulaires. Nous donnons l'un d'entre eux, ayant trait à la température de 175°, sur lequel les droites relatives au composé instable sont marquées par des tirets.

L'ensemble des diagrammes a permis de préciser les limites de formation des phases solides en fonction de la teneur en bromure neutre des solutions, qui sera exprimée en mole pour 1000 g.

Il y a toutefois lieu de remarquer que les solutions sont fortement hydrolysées, ce qu'accusent les mesures de pH. Elles sont très complexes. Dans les plus concentrées (1 à 1,9) la solubilité des sels basiques abaisse à des valeurs de l'ordre de 0,75 le rapport stœchiométrique de Br_3 à Al. Celui-ci croît ensuite et s'élève asymptotiquement en fonction de la dilution. Il passe par la valeur 1 correspondant à la neutralité stœchiométrique quand la concentration en bromure est de 0,35 mole. La composition des filtrats acides ne peut plus être portée sur les diagrammes, mais leur teneur en sel neutre diffère très peu de celle donnée par l'origine des droites de restes.

Le composé $AlBr_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$, déjà trouvé de 75 à 150° ([1]), persiste jusqu'à 200° lorsque les concentrations en bromure sont supérieures à 1,7 mole à 150° et 1,8 mole à 175 et 200°.

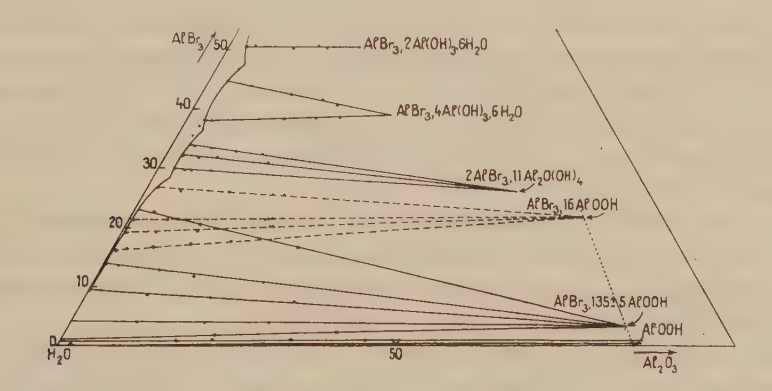
Le bromure $AlBr_3$, $4Al(OH_3)$, $6H_2O$, précédemment défini ([1]), se rencontre jusqu'à 200°. Les concentrations qui limitent sa zone de formation s'élèvent légèrement en fonction de la température; elles sont en effet comprises entre 1,3 et 1,65 mole à 150°, 1,4 et 1,7 à 175°, 1,4 et 1,75 à 200°.

La formule $AlBr_3$, $10\,Al(OH)_3$ du sel basique déjà entrevu ([1]) a pu être établie. Le domaine d'existence de ce composé, étroit à 125° (de 1 à 1,2 mole), s'amenuise à 150° (de 1,1 à 1,2) pour disparaître à 175°.

Le bromure $2AlBr_3$, $11 Al_2O_3$, $22 H_2O$, qui peut s'écrire $2 AlBr_3$, $11 Al_2O(OH)_4$, lui fait suite à 175 et 200°. Sa zone de formation est très exiguë, s'étendant de 1,1 à 1,3 mole à ces deux températures. A 200°, il persiste au bout de 1000 h à la concentration de 1,3 mole, mais à celle de 1,15, il se transforme en un composé très basique.

Le sel $AlBr_3$, $8 Al_2O_3$, $8 H_2O$ ou $AlBr_3$, 16 AlOOH ne prend naissance qu'à partir de 150° et de la concentration minimale de 0,55 mole. Les concentrations maximales, de 0,95 à 150°, 1,0 à 175° et 1,3 à 200°, croissent avec la température.

Ce bromure est instable et donne à 150 et 175° le composé très basique rencontré précédemment. A 200°, à la concentration de 1,15 mole, la transformation se fait par l'intermédiaire de $2 AlBr_3$, $11 Al_2O(OH)_4$. Elle s'arrête à ce stade dans les conditions de stabilité de ce dernier sel (1,3).



Le composé très basique se retrouve au bout de 500 h aux concentrations comprises entre 0,075 et 0,85 mole à 150°, 0,04 et 1,0 à 175°, 0,1 et 1,15 à 200°. Sa zone de formation croît donc avec la température. Les droites de restes qui le concernent, à 150, 175 et 200°, convergent toutes en un point représenté par la formule $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH. Il semble donc qu'il s'agisse d'un composé défini, malgré la faible teneur en brome ([2]).

Les phases solides formées à partir de solutions plus diluées, jusqu'à 0,003 mole, sont isomorphes de $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et de la boehmite. On peut admettre un remplacement statistique du brome par les hydroxyles, les droites de restes cessant d'être concourantes. Les coordonnées de leurs points de rencontre avec la droite joignant les points représentatifs de $AlBr_3$, 16 AlOOH; $AlBr_3$, 135 ± 5 AlOOH et AlOOH donnent la composition des solutions solides.

La vitesse de réaction diminue quand la dilution augmente. A la limite, dans l'eau pure, la boehmite se forme à l'état de traces seulement au bout d'un mois à 175°, avec un rendement de 94 % au bout de 6 h à 200°.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes ont été

données pour les sels à $6H_2O$ [1]. Elles sont les suivantes pour les composés nouvellement identifiés :

$AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$: 9,64 FF; 5,70 f; 5,30 f; 4,83 m; 4,03 m; 3,44 F; 3,03 fff; 2,86 FF; 2,80 ff; 2,64 fff; 2,60 fff; 2,37 fff; 2,30 f; 1,92 fff; 1,90 F; 1,87 fff; 1,81 m; 1,76 fff; 1,44 m; 1,43 fff; 1,40 fff; 1,38 fff; 1,36 fff; 1,31 fff; 1,30 fff; 1,28 fff; 1,25 fff; 1,15 ff; 1,14 ff.

2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$: 8,67 FF; 4,25 F; 3,62 F; 3,08 ff; 2,85 FF; 2,68 fff; 2,45 ff; 2,34 fff; 2,31 ff; 2,23 fff; 2,09 m; 1,92 ff; 1,89 fff; 1,85 m; 1,80 ff; 1,77 ff; 1,44 m; 1,43 ff; 1,42 fff; 1,39 m; 1,37 fff; 1,35 fff; 1,29 f; 1,15 ff; 1,14 f.

$AlBr_3$, 16 Al OOH : 9,97 F; 7,35 ff; 4,35 ff; 3,92 m; 3,17 F; 2,80 ff; 2,69 ff; 2,60 f; 2,28 ff; 1,84 F; 1,81 fff; 1,44 F; 1,43 ff.

$AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 Al OOH : 6,12 FF; 3,167 F; 2,347 FF; 1,982 ff; 1,858 FF; 1,770 f; 1,662 m; 1,529 ff; 1,452 f; 1,435 m; 1,397 ff; 1,384 f; 1,310 F; 1,225 fff; 1,210 ff; 1,178 ff; 1,161 ff; 1,133 m; 1,114 fff.

AlOOH : 6,12 FF; 3,167 F; 2,347 F; 1,982 ff; 1,862 m; 1,850 m; 1,771 f; 1,663 m; 1,529 f; 1,453 m; 1,435 f; 1,397 ff; 1,384 f; 1,313 m; 1,307 ff; 1,224 fff; 1,210 ff; 1,179 f; 1,161 f; 1,134 m; 1,114 ff [3].

Les raies caractéristiques, très nettes et très intenses, relatives à la boehmite se retrouvent exactement dans le diagramme d'une bauxite naturelle. Les raies correspondant à $AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH sont plus floues que celles de la boehmite et s'en distinguent par quelques différences d'intensité et de position : les équidistances 1,858 et 1,310 remplacent les doublets 1,862-1,850 et 1,313 — 1,307.

Les diagrammes des phases solides de composition intermédiaire entre le composé très basique et la boehmite varient de manière continue d'un spectre à l'autre. La deuxième raie des doublets devient perceptible quand le rapport d'AlOOH à $AlBr_3$ est de l'ordre de 210.

Par étude du système $AlBr_3$-Al_2O_3-H_2O de 150 à 200°, nous avons donc pu faire apparaître, en fonction de la température et de la dilution, des phases solides de plus en plus basiques, de moins en moins solubles et de moins en moins riches en eau, soient : $AlBr_3$, 2 $Al(OH)_3$, 6 H_2O; $AlBr_3$, 4 $Al(OH)_3$, 6 H_2O; $AlBr_3$, 10 $Al(OH)_3$; 2 $AlBr_3$, 11 $Al_2O(OH)_4$; $AlBr_3$, 16 AlOOH; $AlBr_3$, 135 $\pm$ 5 AlOOH et des solutions solides de ce dernier composé et de boehmite AlOOH.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1525.

(2) L'étude des chlorures basiques d'aluminium conduit à des résultats analogues.

(3) Ces équidistances coïncident exactement avec celles données par H. E. Swanson, R. K. Fuyat et G. M. Ugrinic, *Standard X-ray Diffraction Patterns*, N. B. S. Circular 539, vol. III, 1954, p. 38-40.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau borure de manganèse* MnB_4. Note (*) de MM. **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Binder et Post [1] viennent d'ajouter un nouveau terme MnB_2 à la liste déjà longue des borures de manganèse : Mn_4B, Mn_2B, MnB et Mn_3B_4. Ces composés ont été préparés et étudiés par de nombreux auteurs [[2] à [8]], notamment du point de vue de leur structure par Kiessling [9].

Nous confirmons l'existence de la phase MnB_2 qui, comme il a été indiqué [1], n'est stable qu'à haute température. Nous l'avons préparée par diffusion à l'état solide, à 750°, de bore électrolytique à 99,5 % et de manganèse électrolytique à 99,5 %. Cette réaction est suivie d'une fusion sous argon au four H. F., en creuset de graphite. Un refroidissement rapide maintient stable à la température ordinaire, le borure MnB_2, paramagnétique.

Les paramètres de la maille hexagonale de MnB_2 sont :

$$a = 3,0081 \pm 0,0005 \text{ Å}, \qquad c = 3,0346 \pm 0,0005 \text{ Å}$$

en bon accord avec ceux déterminés par Binder et Post :

$$a = 3,007 \pm 0,002 \text{ Å}, \qquad c = 3,037 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

Le borure MnB_2 refroidi lentement, évolue en donnant le borure Mn_3B_4 et une autre phase. Si lors du premier temps de la préparation, la diffusion à 750° dans l'état solide, on fait croître le rapport B/Mn, du nombre d'atomes de bore au nombre d'atomes de manganèse, au-delà de la valeur 4/3, on s'aperçoit que le composé Mn_3B_4 disparaît progressivement et fait place à une nouvelle phase.

Tableau I.

Spectre de diffraction de MnB_4 (K_α *du fer*).

Intensité.	Distances réticulaires (Å).	Intensité.	Distances réticulaires (Å).
tf	3,651	F	1,822
TF	3,507	F	1,752
m	2,683	F	1,727
m	2,583	F	1,720
F	2,492	F	1,668
F	2,481	F	1,529
f	2,315	m	1,483
tf	1,877	m	1,473
F	1,826		

Nous avons établi qu'il s'agissait d'un nouveau borure de formule MnB_4. Le diagramme Debye-Scherrer (tableau I) ne peut s'interpréter par la structure des borures actuellement connus du type MeB_4; ces borures tels

que : YB_4, CeB_4, SmB_4, UB_4, ThB_4 sont quadratiques. On peut penser que le rayon atomique du manganèse, nettement inférieur à celui des métaux de terres rares, de l'uranium et du thorium, impose une structure plus complexe.

La mise en évidence de ce nouveau borure permet d'écrire la réaction de décomposition de MnB_2 :

$$4\,MnB_2 \rightarrow Mn_3B_4 + MnB_4.$$

Le borure MnB_4 est lui-même instable à haute température et donne

$$MnB_4 \rightarrow MnB_2 + 2B.$$

Cette instabilité nous a empêchés de préparer des monocristaux suffisamment bien développés pour déterminer les éléments de symétrie de MnB_4.

(*) Séance du 5 décembre 1960.
(1) I. BINDER et B. POST, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 356.
(2) A. BINET DU JASSONAIX, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 1209.
(3) E. WEDEKIND, *Ber.*, 38, 1905, p. 1228.
(4) E. WEDEKIND, *Ber.*, 40, 1907, p. 1259.
(5) J. HOFFMAN, *Z. angew. chem.*, 66, 1910, p. 361.
(6) F. HEUSLER et E. TAKE, *Trans. Faraday Soc.*, 8, 1912, p. 169.
(7) R. OCHSENFELD, *Ann. Physik.*, 12, 1932, p. 354.
(8) R. HOCART et M. FALLOT, *Comptes rendus*, 203, 1956, p. 1062.
(9) R. KIESSLING, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 146.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations ordre-désordre dans l'oxyde mixte :* $LiFeO_2$. Note (*) de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre l'intervention de *processus continus* dans une transformation entre deux phases ordonnées. La température de transition ordre-désordre de la phase ordonnée métastable est déterminée.

Les trois formes allotropiques de $LiFeO_2$, (C), cubique désordonnée, (Q_I), quadratique ordonnée stable et (Q_{II}) quadratique ordonnée métastable ont été plusieurs fois étudiées [1] à [4].

Rappelons simplement que dans les structures Q_I et Q_{II} on peut diviser les sites cationiques en quatre familles formant quatre sous-réseaux quadratiques centrés, A_1, A_2, A_3 et A_4. Q_I et Q_{II} diffèrent par leurs paramètres et par la répartition des cations : A_1 et A_2 sont dans les deux cas occupés respectivement par des atomes de fer et de lithium. A_3 dans Q_I est occupé par des atomes de fer, et dans Q_{II} par des atomes de lithium; pour A_4, c'est le contraire (Q_I : Li; Q_{II} : Fe). La transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ [c'est une monotropie [4]] peut donc se concevoir comme résultant du passage de la moitié des atomes de lithium de A_3 en A_4 et de la moitié des atomes de fer de A_4 en A_3. Les atomes en A_1 et A_2 resteraient fixes.

Cette transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ a lieu pour des températures inférieures à 580° C. Au-dessus, Q_{II} se désordonne. 580° C apparaît donc comme la température de transformation ordre-désordre de Q_{II}.

Entre 580 et 670° C (température de transition $Q_I \rightarrow C$) les formes Q_I et C, ne se transforment pas. L'équilibre signalé dans [4] ne correspond donc qu'à une coexistence sans transformation.

Dans $LiFeO_2$, l'ordre n'apparaît donc que par l'intermédiaire de la phase Q_{II} métastable.

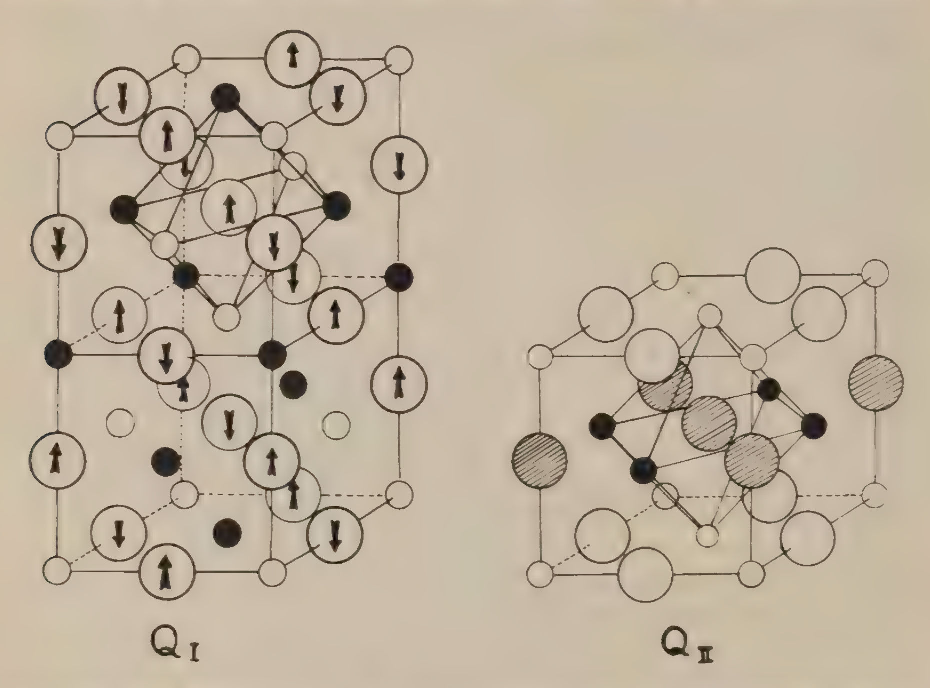
Les phases Q_{II} obtenues par recuit de C au-dessous de 580° présentent entre elles des différences. L'écart à la symétrie cubique $(c/a) - 1$, est variable. Il est mesuré par la différence $\Delta\theta$ entre les angles de Bragg θ (voisins de 25°) des raies (200) et (002) (rayonnement K_α du cobalt). Les indices sont donnés par rapport à la maille cubique ou quadratique, non double suivant *c*.

Cet écart déterminé au diffractomètre (avec balayage à 1°/30 mn) est de 1°,08 dès que Q_{II} apparaît. Il croît jusque vers 1°,35 sans que Q_I apparaisse. Pour des traitements isothermes (de 350 à 470° C) $\Delta\theta$ varie linéairement en fonction du temps entre 1,20 et 1°,30.

Pour des échantillons de même composition et d'histoire thermique identique, on peut mettre en évidence une énergie d'activation. Cette énergie d'activation obtenue en portant log $d\Delta\theta/dt$ en fonction de $1/T$ est de 1,18 eV

environ. Elle ne dépend pas de la composition ni des traitements thermiques préalables.

La difficulté expérimentale principale est d'obtenir des échantillons de composition bien définie, identiques entre eux et rigoureusement homogénéisés. Or, on ne peut chauffer $LiFeO_2$ à température très élevée : dès 750° C, la vitesse de départ du lithium est notable. On a donc homogénéisé les poudres en leur faisant subir des cycles de transformation



Structures des phases Q_I et Q_{II}. Les petits cercles blancs et noirs représentent respectivement les atomes de lithium et de fer. Les cercles de plus forte taille représentent l'oxygène. On a représenté la polarisation des oxygènes dans Q_I. Dans Q_{II}, on a aussi divisé les anions en deux familles suivant la charge globale de l'octaèdre des cations coordinés. Les positions A_1, A_2, A_3 et A_4 sont, dans la maille cubique, respectivement : (1/2, 0, 1/2), (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0) et 0,1/2, 1/2).

$C \to Q_{II} \to Q_I \to C$. Au cours de ces transformations les vitesses de diffusion augmentent et sont favorisées par le mauvais état de cristallisation de Q_{II}.

A partir de $\Delta\theta = 1°,35$, la transformation se complique. Les raies de diffraction X (200) et (002) deviennent asymétriques [voir fig. 2 de (4)]. Elles paraissent résulter de la superposition de deux doublets aux $\Delta\theta$ égaux respectivement à environ 1°,35 et 1°,90. Les raies de surstructure de Q_I apparaissent, puis le doublet s'affine : $\Delta\theta$ est de l'ordre de 1°,90. Les raies de surstructure de Q_{II} ont disparu. Enfin $\Delta\theta$ croît jusque vers 2°,08.

L'énergie d'activation de cette dernière transformation est certainement très supérieure à 1,15 eV, mais sa détermination précise est délicate.

Le début et la fin de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q_{I}$ sont donc des processus continus. Intermédiairement, on peut supposer, soit que les vitesses du processus continu sont fortement accélérées, soit qu'on a affaire à un phénomène de germination-croissance.

Dans les deux cas, l'influence des anions apparaît alors comme prépondérante. Ils interviennent, de par leur ordre, dans l'énergie cohésive. On peut voir facilement que leur ordre à grande distance est fortement perturbé par l'échange $Li^{+} \leftrightarrow Fe^{+3}$ en A_3 et A_4.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) F. Barblan, E. Brandenberger et P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 88.

(2) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 261.

(3) E. Kato, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 31, 1958, p. 108-112.

(4) M. Fayard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2214.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les di- et triphosphates d'aluminium et de fer trivalent.* Note de M. **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et évolution thermique de di- et triphosphates d'aluminium et de fer trivalent. Étude du pouvoir d'échange cationique des triphosphates $H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$ et $H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$.

Nous avons montré précédemment (1) que le chauffage à 300-500° de solutions d'alumine ou d'oxyde ferrique dans l'acide phosphorique en excès permet de préparer plusieurs variétés de méta- ou polyphosphates de composition $M^{(III)}(PO_3)_3$. Si l'on porte ces solutions à des températures comprises entre 200 et 280°, il cristallise des di- ou triphosphates acides. Parmi les nombreuses espèces qui peuvent se former, nous avons isolé et étudié :

— les diphosphates $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$ et $FeHP_2O_7$;

— les triphosphates $AlH_2P_3O_{10}$-I et $FeH_2P_3O_{10}$-I, isomorphes,
$AlH_2P_3O_{10}$-II et $FeH_2P_3O_{10}$-II, isomorphes.

Le composé $AlH_2P_3O_{10}$-I a été décrit antérieurement (2) : il fixe à l'air 2 mol d'eau zéolitique. Le sel de fer isomorphe se comporte de même. Nous écrirons les hydrates sous la forme

$$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O \quad \text{et} \quad H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$$

en raison de la mobilité de leurs hydrogènes acides (*voir* plus loin).

Nous étudierons successivement : la préparation de ces composés, la nature de leur anion, leur thermolyse, et le pouvoir d'échangeur de cations des triphosphates $H_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O$.

1. Sans entrer dans le détail des préparations, indiquons que les diphosphates cristallisent à partir de solutions riches en oxyde M_2O_3 ($x = P_2O_5/M_2O_3 = 4$), chauffées vers 240° durant 4 à 5 h ($Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$) ou 1 à 2 jours ($FeHP_2O_7$). Les triphosphates se forment à partir de solutions plus acides ($x = 6$ à 12), maintenues 1-2 jours vers 240°. Le triphosphate de fer I cristallise difficilement : nous l'obtenons en ensemençant la solution avec le sel isomorphe d'aluminium. On provoque la cristallisation des triphosphates II en frottant les parois de la capsule.

Tous ces composés sont insolubles dans l'eau. $Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$ cristallise en lamelles peu biréfringentes, $FeHP_2O_7$ en plaquettes losangiques jaune verdâtre, les triphosphates I en lamelles à allongement positif, et les triphosphates II en prismes clinorhombiques.

2. Les di- et triphosphates de fer précédents ont été caractérisés comme tels par chromatographie (1), et les résultats ont été étendus aux sels d'aluminium isomorphes (triphosphates I et II). Malgré l'absence d'un

phosphate de fer isomorphe de $Al_8\,H_{12}(P_2O_7)_9$, nous considérons ce composé comme un diphosphate en raison de sa composition chimique et parce que l'eau qu'il contient est une eau de constitution d'après la température élevée à laquelle elle s'élimine (500°).

3. L'évolution thermique des di- et triphosphates acides est résumée au tableau ci-dessous. Il y figure aussi pour comparaison celle des orthophosphates monométalliques [2].

Évolution thermique des phosphates acides d'aluminium et de fer.

$Al(H_2PO_4)_3$ (A), (B), (C)	$\xrightarrow{230^\circ}$	Phase amorphe ↓ $AlH_2P_3O_{10}$-I	$\xrightarrow{500^\circ}$	$Al(PO_3)_3$ (B)
$Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$			$\xrightarrow{500^\circ}$	$Al(PO_3)_3$ (B) ; $AlPO_4$ cristobalite
$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$	$\xrightleftharpoons{150^\circ}$	$AlH_2P_3O_{10}$-II	$\xrightarrow{400\text{-}500^\circ}$	$Al(PO_3)_3$ (B)
$AlH_2P_3O_{10}$-II	$\xrightarrow{580^\circ}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{600\text{-}700^\circ}$	$Al(PO_3)_3$ (B) et (A)
$Fe(H_2PO_4)_3$ (A), (B)	$\xrightarrow{230^\circ}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{500^\circ}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C)
$FeHP_2O_7$	$\xrightarrow{600^\circ}$	Phase amorphe	$\xrightarrow{650\text{-}800^\circ}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C) ; $Fe_4(P_2O_7)_3$
$H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$	$\xrightleftharpoons{150^\circ}$	$FeH_2P_3O_{10}$-I	$\xrightarrow{400\text{-}500^\circ}$	$Fe(PO_3)_3$ (D) ou (B)
$FeH_2P_3O_{10}$-II			$\xrightarrow{400\text{-}580^\circ}$	$Fe(PO_3)_3$ (A) et (C)

Ce tableau appelle les remarques suivantes :

a. les phosphates d'aluminium et de fer pour lesquels $1,5 < x < 3$ se dismutent par chauffage : les premiers en $AlPO_4$ et $Al\,(PO_3)_3$, les seconds en $Fe_4\,(P_2O_7)_3$ et $Fe\,(PO_3)_3$, nous n'avons jamais rencontré de diphosphate neutre d'aluminium;

b. plusieurs phosphates des deux cations donnent par décomposition un verre qui cristallise lorsqu'on poursuit le chauffage; d'autres, au contraire, $Al_8H_{12}\,(P_2O_7)_9$, $AlH_2P_3O_{10}$-I et $FeH_2P_3O_{10}$-I, conduisent à des polyphosphates, $M^{(III)}\,(PO_3)_3$ (B) ou (D), cristallisés avec une orientation déterminée par rapport aux cristaux du composé initial.

4. En présence de certaines solutions salines, les triphosphates $H_2(M^{III}\,P_3O_{10}).2H_2O$ échangent leurs hydrogènes acides contre des cations métalliques C^{n+}, selon la réaction d'équilibre

$$H_2(M^{(III)}P_3O_{10}).2H_2O + \frac{2}{n}C^{n+} \rightleftharpoons C_{\frac{2}{n}}(M^{(III)}P_3O_{10})\text{ hydraté} + 2H^+.$$

On peut ainsi obtenir les triphosphates doubles $Ag_2\,(M^{(III)})P_3O_{10}).2H_2O$ et $Na_2\,(M^{(III)}\,P_3O_{10}).2H_2O$ en éluant les triphosphates acides par des solutions concentrées de $AgNO_3$ et NaCl; on régénère le triphosphate acide par élution avec un acide minéral. Avec les ions K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, la lenteur

de la réaction en milieu acide et neutre oblige à opérer en milieu légèrement alcalin pour parvenir à un échange total.

La comparaison des diagrammes X de poudre des triphosphates acides et des triphosphates doubles montre que le remplacement de H^+ par des cations métalliques (comme du reste l'introduction des deux molécules d'eau dans le cristal de triphosphate acide anhydre) ne provoque une dilatation du réseau que dans certaines directions. Ces observations indiquent une structure de type fibreux ou lamellaire.

L'étude des équilibres d'échange entre les ions H^+ du triphosphate acide d'aluminium et les cations monovalents montre que l'affinité des cations pour le triphosphate décroît dans l'ordre $H^+ > Ag^+ \geqq Li^+$, $Na^+ >$ (?) NH_4^+, K^+. Cet ordre est celui des potentiels d'ionisation décroissants des éléments H, Ag, Li, Na, K pour la valence I (3). Un ordre semblable a été observé pour l'affinité des ions alcalins vis-à-vis d'autres échangeurs à groupements phosphoriques (1), (5).

Voici les premières distances réticulaires des composés étudiés :

$Al_8H_{12}(P_2O_7)_9$: 9,26 Å mF; 5,63 mF; 5,43 fff; 4,93 ff; 4,62 m; 4,52 m; 4,36 mF; 4,23 mf; 4,09 mF; 3,92 f; 3,76 ff; 3,71 FF; 3,65 FFF; 3,53 ff.

$FeHP_2O_7$: 6,74 FFF; 6,43 mf; 4,98 f; 4,51 fff; 4,42 ff; 4,18 fff; 3,95 mf; 3,86 F; 3,76 mF; 3,69 F; 3,64 mf; 3,37 ff; 3,31 mf; 3,20 FFF; 3,07 m.

$Fe_4(P_2O_7)_3$: 8,73 m; 6,11 ff; 5,70 f; 5,65 f; 5,34 FF; 5,13 f; 4,76 mf; 4,65 f; 4,51 mf; 3,95 fff; 3,75 FFF; 3,55 mF; 3,49 fff; 3,21 mF; 3,14 f.

$H_2(AlP_3O_{10}).2H_2O$: 7,91 FF; 5,79 mf; 4,91 FF; 4,53 mF; 4,46 mF; 4,18 mf; 4,00 m; 3,87 m; 3,76 f; 3,48 F; 3,31 FFF; 3,12 f; 3,08 mF; 3,04 mf.

$H_2(FeP_3O_{10}).2H_2O$: 7,96 FF; 5,96 mF; 4,95 FF; 4,64 m; 4,57 m; 4,25 mf; 4,07 mf; 3,95 mf; 3,85 mf; 3,53 mf; 3,39 FF; 3,17 f; 3,11 F.

$AlH_2P_3O_{10}$-II : 6,84 F; 5,70 mF; 5,45 mf; 5,25 F; 4,73 F; 4,63 F; 4,29 F; 4,26 mF; 3,98 mF; 3,65 FF; 3,54 mF; 3,41 ff; 3,37 FFF; 3,33 F.

$FeH_2P_3O_{10}$-II : 6,98 FF; 5,72 F; 5,57 F; 5,39 F; 4,79 FF; 4,70 FF; 4,40 F; 4,38 mf; 4,10 mf; 3,75 m; 3,72 mf; 3,68 FF; 3,59 mf.

(1) F. D'YVOIRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2182.
(2) A. BOULLÉ et F. D'YVOIRE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 531.
(3) L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155 et 3, 1953, p. 1.
(4) J. I. BREGMAN et Y. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1867.
(5) U. P. STRAUSS et P. D. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5295.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du renouvellement de l'atmosphère sur la vitesse de décomposition thermique du carbonate de calcium.* Note de MM. **Maurice Bachelet** et **Michel Christen**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette réaction réversible, la vitesse de décomposition dépend principalement de la température et, par conséquent, du transfert de chaleur mais aussi de la présence du gaz carbonique; elle est donc conditionnée par l'allure à laquelle se font les échanges d'énergie et de matière.

Les auteurs de récents travaux ([1]), ([2]) ont insisté sur le phénomène de diffusion de la chaleur.

Ayant constaté au cours d'essais qualitatifs qu'une pression partielle de gaz carbonique, inférieure à la pression d'équilibre empêchait le démarrage de la réaction, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence du renouvellement de l'atmosphère sur la vitesse initiale V_0 de décomposition thermique.

Lors des premiers essais, la thermobalance Chevenard à enregistrement graphique était équipée d'un tube en silice (*fig.* 1 *a*) permettant le contrôle de l'atmosphère par circulation de gaz, et d'un creuset en platine (*fig.* 2 *a*).

La zone de température dans laquelle nous avons opéré nous fut imposée par la vitesse limite du système d'enregistrement graphique. A la température de 670° la pression d'équilibre est faible, 14,2 mm Hg ([3]), ce qui donne une pression partielle inférieure à 0,02. Le mode opératoire ainsi suggéré consiste à faire passer dans le four un mélange gazeux à très faible teneur en gaz carbonique; lorsque l'équilibre de température est obtenu, le courant de gaz carbonique est interrompu et le phénomène réactionnel se développe; la variation de débit qui en résulte n'affecte que très peu l'équilibre de la thermobalance de sorte que cette méthode semble préférable à l'enfournement rapide du creuset ou à la substitution d'azote pur au gaz carbonique pur ([2]).

La courbe enregistrée en fonction du temps (*fig.* 5) présente une courte période d'induction qui subsiste pour de forts débits malgré une élimination rapide des traces de gaz carbonique. On prend pour vitesse initiale le maximum de la pente de la tangente à la courbe.

La courbe $V_0 = F(D)$ obtenue à 670° montre l'existence d'un maximum (*fig.* 3, courbe A). Pour un débit nul il y a une différence $\Delta\theta$ entre les températures du couple T et du creuset C (*fig.* 1 *a*). La mesure de $\Delta\theta$ a été effectuée à l'aide d'un montage différentiel et ses variations en fonction du débit sont indiquées par les courbes I *a* et II *a* (*fig.* 4) respectivement pour des parcours ascendants et descendants des gaz.

L'accroissement de la vitesse V_0 pour les faibles débits est justifié par l'élimination plus facile du gaz carbonique, mais pour de forts débits ascen-

dants l'abaissement de température du creuset amène une diminution de la vitesse.

L'ampleur des variations de $\Delta\theta$ et, par suite, l'importance des corrections à envisager risquant d'entacher les résultats, nous avons conçu le dispositif

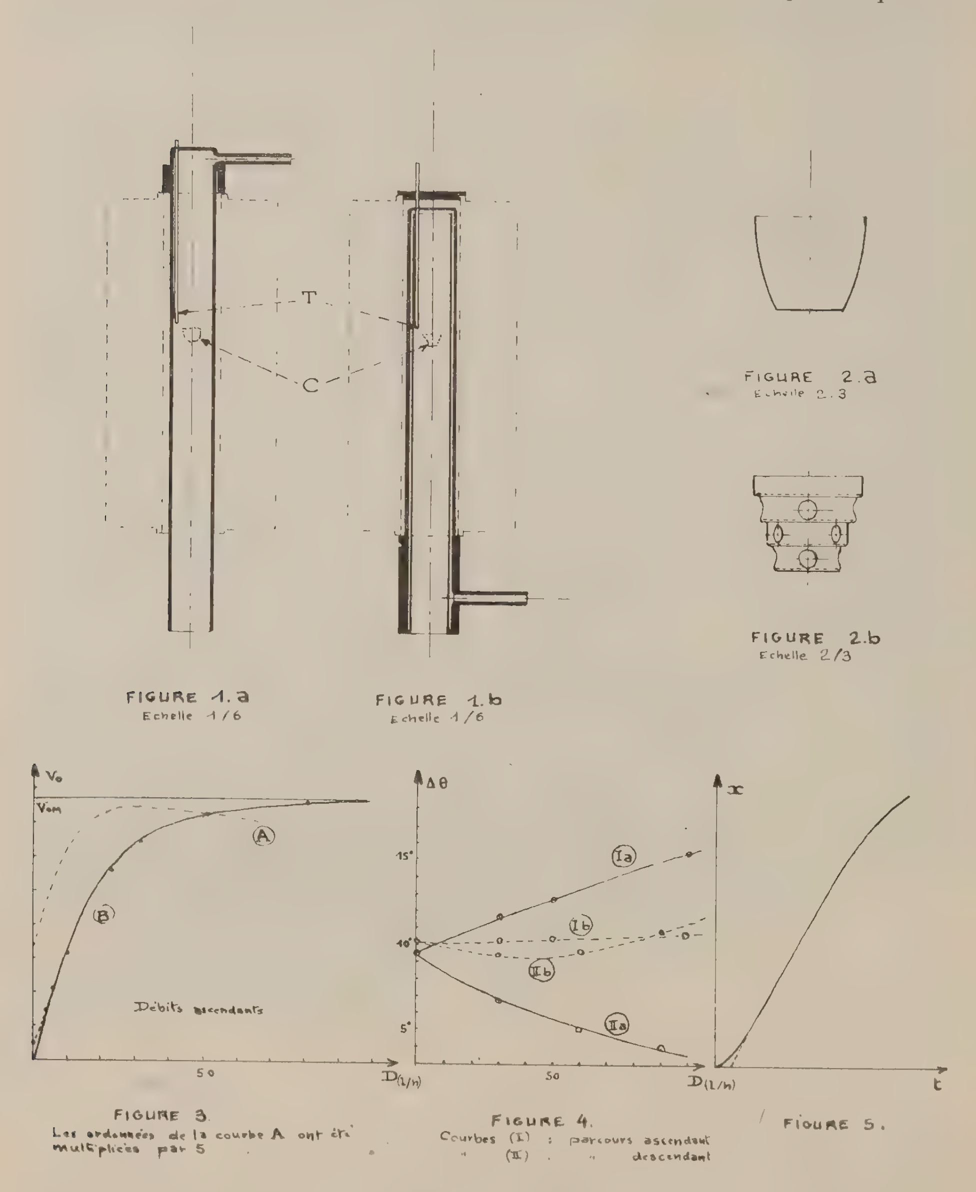


FIGURE 1.a
Echelle 1/6

FIGURE 1.b
Echelle 1/6

FIGURE 2.a
Echelle 2/3

FIGURE 2.b
Echelle 2/3

FIGURE 3.
Les ordonnées de la courbe A ont été multipliées par 5

FIGURE 4.
Courbes (I) : parcours ascendant
" (II) : " descendant

FIGURE 5.

en silice (*fig.* 1 *b*) jouant le rôle de préchauffeur. L'amélioration apportée par ce dernier peut être constatée sur les courbes I *b* et II *b* (*fig.* 4).

D'autre part, afin de favoriser l'élimination du gaz carbonique nous avons imaginé le creuset de platine (*fig.* 2 *b*) à quatre étages garnis de

tamis amovibles dont les parois sont percées de larges orifices. Dans les mêmes conditions opératoires et pour un débit maximal le nouveau creuset multiplie par cinq la vitesse de réaction.

Les résultats obtenus en utilisant ces nouveaux dispositifs sont indiqués sur la courbe B (*fig.* 3).

La variation de V_0 en fonction de D est de la forme

$$V_0 = V_{0m}(1 - e^{-AD}).$$

Cette formule a été établie en vérifiant que l'expression $Y = \mathrm{Log}(1 - V_0/V_{0m})$ varie linéairement en fonction de D.

La droite $Y = AD$ passe par l'origine alors que pour $D = 0$ on trouve une valeur expérimentale non nulle. Ceci provient du fait que pour un débit nul il subsiste des courants de convection et de diffusion. L'utilisation d'une chambre réactionnelle très petite dans laquelle le gaz carbonique resterait en contact du produit permettrait d'annuler V_0.

Nous avons constaté en utilisant de l'air ou de l'azote sec que la forme de l'équation $V_0 = f(D)$ est la même qu'avec de l'air ambiant, mais que la vitesse V_0 est légèrement diminuée, il y a donc une action catalytique de l'eau (4). Le rapport entre les vitesses avec le dispositif A sans circulation d'air et le dispositif B avec débit d'air optimal est de l'ordre de 10.

La forme des courbes (variation de masse en fonction du temps) est la même avec les deux dispositifs; la durée des expériences peut donc être notablement diminuée.

(1) H. MAURAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 260.
(2) P. VALLET et A. RICHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.
(3) JANJIC, BRINER et PAILLARD, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 349.
(4) E. P. HYATT, *Thèse*, Faculté de l'Université d'Utah, août 1956.

(*Collège scientifique universitaire de Rouen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation sélective de sulfures par action de l'hydrogène sulfuré sur des sels et des oxydes de nickel et de cobalt.* Note de Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Louis Hackspill.

Pour la préparation de masses de contact catalytiques, l'action de l'hydrogène sulfuré sur des sels et des oxydes de nickel et de cobalt anhydres a permis d'obtenir sélectivement suivant les conditions expérimentales, les sulfures NiS, NiS_2, CoS_2 et Co_3S_4.

Dans une Note précédente [1], nous avions signalé l'obtention du disulfure de nickel par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de nickel anhydre à basse température. La préparation de sulfures en phase solide-gaz dans ces conditions, a été relativement peu étudiée [2] à [4]. Nous avons donc entrepris systématiquement l'étude thermodynamique et cinétique des différentes réactions possibles entre H_2S gazeux, ou le mélange H_2S-H_2, et les composés de nickel et de cobalt suivants : $NiSO_4$, $NiCl_2$, NiO, $CoSO_4$, $CoCl_2$ et CoO. Dans cette première Note, nous nous bornerons à décrire le mode opératoire permettant d'obtenir sélectivement les sulfures NiS, NiS_2, CoS_2 et Co_3S_4.

Conditions expérimentales. — Après déshydratation des sulfates et des oxydes dans un courant d'azote à 673° K et des chlorures dans un courant d'HCl à 543° K, on traite ces sels, en lit fluidisé, par un mélange à 50 % d'hydrogène sulfuré et d'azote, sous un débit de 20 l/h environ, à deux paliers de température (500 et 723° K). Les composés obtenus sont ensuite analysés par radiocristallographie à l'aide d'un diffractomètre muni d'un monochromateur à lame courbe, en utilisant la raie K_α du cuivre et par dosage chimique de leurs constituants.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les tableaux I et II.

a. Sels de nickel. — On constate qu'il est possible de préparer sélectivement, à 500° K, soit le disulfure cubique NiS_2 à partir du sulfate de nickel anhydre, soit le monosulfure rhomboédrique NiS, à partir du chlorure de nickel parfaitement anhydre. Si la déshydratation de ce dernier sel n'est pas parfaite, une proportion notable de NiS_2 est susceptible d'apparaître. Il convient donc d'opérer dans des conditions expérimentales très rigoureuses (purification et déshydratation des gaz) pour éviter toute réaction secondaire. A partir de l'oxyde, quelles que soient les conditions de déshydratation, on obtient à 500° K un mélange des deux sulfures NiS et NiS_2. D'ailleurs, les deux réactions n'évoluent pas parallèlement, la proportion en NiS_2 ayant tendance à augmenter en fonction du temps. Nous exposerons ultérieurement d'une façon détaillée cette étude cinétique. Les vitesses moyennes de sulfuration diffèrent notablement suivant la nature du composé de nickel de départ : dans nos conditions expérimentales,

la sulfuration de 5.10^{-2} mole peut être considérée comme complète après 1 h de traitement pour $NiCl_2$, 2 h pour $NiSo_4$ et plus de 20 h pour NiO.

TABLEAU I.

Sel de départ.	Température. (°K).	Temps de sulfuration de 0,1 mol du sel de départ.	Composés obtenus.	Systèmes et paramètres cristallographiques.	Résultat de l'analyse chimique.
$NiSO_4$...	500	3 h 30	NiS_2	Cubique, $a = 5{,}687$ Å	$\frac{S}{Ni} = 2$
$NiSO_4$...	723	1 h	NiS_2 + $NiS_{(1+x)}$	Cubique, $a = 5{,}687$ Å Hexagonal $a = 3{,}43$ Å, $b = 5{,}34$ Å	$\frac{S}{Ni} = 1{,}35$
$NiCl_2$...	500	2 h 30	NiS	Rhomboédrique $a_0 = 5{,}64$ Å, $\alpha = 116°37$	$\frac{S}{Ni} = 1$
$NiCl_2$...	723	1 h	$NiS_{(1+x)}$ + NiS_2	Hexagonal $a = 3{,}43$ Å, $b = 5{,}34$ Å Cubique, $a = 5{,}687$ Å	$\frac{S}{Ni} = 1{,}2$
NiO....	500	2 h 45	NiO NiS NiS_2	Cubique, $a_0 = 4{,}177$ Rhomboédrique $a_0 = 5{,}64$ Å, $\alpha = 116°37$ Cubique, $a = 5{,}687$	$\frac{S}{Ni_{tot}} = 0{,}034$
		5 h 45	NiO NiS NiS_2	Cubique Rhomboédrique Cubique	$\frac{S}{Ni_{tot}} = 0{,}23$
	723	2 h 30	NiO (traces) $NiS_{(1+x)}$ NiS_2	Cubique, $a_0 = 4{,}177$ Hexagonal $a = 3{,}43$ Å, $b = 5{,}34$ Å Cubique, $a_0 = 5{,}687$ Å	$\frac{S}{Ni} = 1{,}1$

TABLEAU II.

Sel de départ.	Température (°K).	Temps de sulfuration de 0,1 mole du sel de départ.	Composés obtenus.	Systèmes et paramètres cristallins.	Analyse chimique.
$CoSO_4$......	723	2 h 30	CoS_2	Cubique, $a = 5{,}529$ Å	$\frac{S}{Co} = 2$
$CoCl_2$......	723	2 h 30	Co_3S_4	Cubique, $a = 9{,}36$ Å	$\frac{S}{Co} = 1{,}3$
CoO.......	723	2 h 30	Mélange de sulfures	Co_3S_4 cubique, $a = 9{,}36$ Å	$\frac{S}{Co} = 1{,}8$

A 723° K on obtient dans tous les cas un mélange de disulfure cubique NiS_2 et de monosulfure hexagonal (forme stable à haute température), non stœchiométrique $NiS_{(1+x)}$ (7), ce dernier étant toujours prédominant quel que soit le composé de départ.

b. Sels de cobalt. — A 500° K, les sulfures de cobalt sont amorphes et le contrôle de l'analyse chimique par l'analyse radiocristallographique n'est pas possible; nous considérerons donc seulement les résultats obtenus à 723° K. Il est possible d'obtenir sélectivement, soit le disulfure cubique à partir de $CoSO_4$, soit le sulfure cubique Co_3S_4 en partant de $CoCl_2$. Dans le cas de l'oxyde, alors que l'analyse radiocristallographique ne met en évidence que le sulfure Co_3S_4, l'analyse chimique conduit à un rapport S/Co = 1,8 ne correspondant à aucun sulfure défini. On peut donc penser qu'on a, en fait, un mélange de sulfures dont certains, amorphes, n'apparaissent pas aux rayons X.

Conclusions. — Bien que nous ayons opéré dans des conditions expérimentales limitées, nous avons établi qu'il est possible d'obtenir sélectivement des masses de contact catalytiques constituées par des sulfures de nickel ou de cobalt, à partir des différents composés cristallisés anhydres de ces métaux. Comme, par ailleurs, la réduction du sulfate anhydre par l'hydrogène conduit au sulfure Ni_3S_2 ([8]), cette méthode de préparation par action d'une phase gazeuse (H_2S, H_2 ou mélanges de titres variables de ces deux gaz) sur des composés cristallisés de ces métaux, permet d'obtenir sélectivement les principaux sulfures, et présente une grande souplesse pour préparer des masses de contact catalytiques de porosité et de granulométrie variées.

(1) J. Lefebvre, P. Barret et G. Watelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2204.
(2) Berzelius, *Akad Handl. Stockholm*, 9, 1881.
(3) Kay, *J. Chem. Soc.*, 37, 1880, p. 728.
(4) Mole, *Ann. Chim.*, Paris, 9, n° 145, 1954, p. 80.
(5) Colleuille, *Thèse Ing. Doc.*, Lyon, 1955.
(6) J. Loriers, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1957.
(7) M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim.*, 7-8, 1959, p. 1211.
(8) R. H. Griffith et S. G. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 177.

CHIMIE MINÉRALE. *Sur le système* MnO_2-CaO. Note de MM. **André Chrétien** et **Hervé Toussaint**, présentée par M. Louis Hackspill.

Identification par spectres de rayons X et par analyse chimique de trois phases cristallines obtenues en combinant dans l'état solide vers 800° le bioxyde de manganèse et la chaux : MnO_3Ca—MnO_4Ca_2—Mn_3O_7Ca.

La connaissance des combinaisons entre le bioxyde de manganèse et la chaux n'a pratiquement pas progressé depuis une cinquantaine d'années, aussi bien pour l'identification des composés formés que pour leurs conditions d'élaboration, hormis deux résultats importants. Coup sur coup, deux phases cristallines ont été identifiées par spectrographie X : MnO_2, CaO ou MnO_3Ca (Harry L. Yakel) [1], et MnO_2, 2CaO ou MnO_4Ca_2 (Ruddlesden et Popper) [2]. Mais il s'agit de travaux très limités.

Notre étude a été étendue dans le système MnO_2-CaO, en variant les conditions expérimentales dans une large amplitude : composition des mélanges mis en jeu, température, durée de chauffe.

Le mélange MnO_2-CaO (500 mg), dans les proportions choisies, comprimé en pastille à 15 t/cm², est enfermé dans un tube de verre de silice scellé sous vide, puis porté à température fixée, pendant un temps donné. L'ampoule est refroidie lentement, puis son produit est soumis à l'analyse par rayons X, et éventuellement à l'analyse chimique.

1. Les nombreuses expériences faites nous ont donné trois phases cristallines : MnO_3Ca, MnO_4Ca_2, Mn_3O_7Ca. Ces trois phases peuvent coexister en mélanges variables. Elles peuvent aussi se trouver séparées. Voici les conditions à mettre en jeu pour les obtenir pures, et leurs caractéristiques cristallographiques.

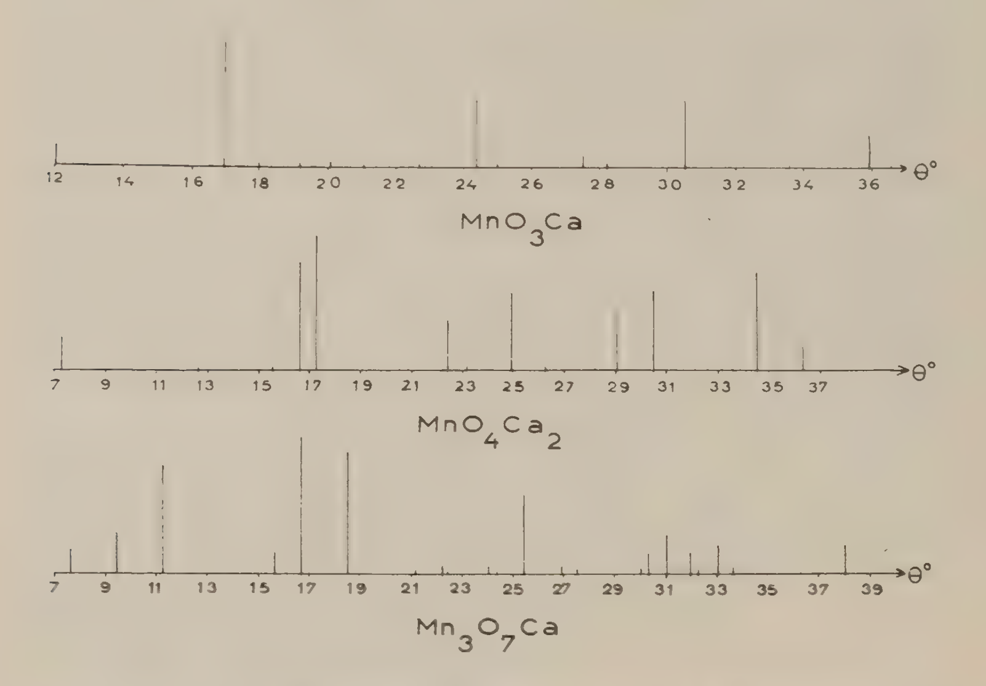
MnO_3Ca. — Ce composé est moins facile à obtenir pur que les deux autres. Les conditions les plus favorables pour le préparer sont : mélange équimoléculaire MnO_2-CaO porté 16 h à 800°; les deux autres composés sont alors en phase faible dans le spectre de rayons X. Si la durée de chauffe n'est pas convenable, insuffisante ou excessive, MnO_4Ca_2 domine en phase forte. MnO_3Ca est cubique simple, avec un paramètre $a = 7,46$ Å. Ce résultat confirme celui indiqué par Harry L. Yakel [1].

MnO_4Ca_2. — C'est le composé le plus facile à obtenir. Il est en phase pure après 6 h de chauffe, à 800°, du mélange $MnO_2 + 2\,CaO$. MnO_4Ca_2 donne un spectre Debye simple. Les raies de ce spectre s'accordent avec une symétrie cubique, paramètre $a = 8,53$ Å. La densité déterminée par pycnométrie dans l'eau, sur un produit en pastille, est $d_4 = 3,203$. Cette valeur correspond à 6 mol par maille; on trouve, en effet, $d_{calc} = 3,197$.

Ruddlesden et Popper [2], qui ont caractérisé avant nous la phase MnO_4Ca_2, la décrivent comme quadratique. Leur phase s'identifie à la nôtre pour les raies spectrales. La conclusion de ces auteurs n'est pas compatible avec nos mesures de densité; la valeur calculée pour un composé

quadratique est, en effet, 2,032 pour 1 mol par maille et 4,064 pour 2 mol par maille. Notons que la phase obtenue par les auteurs précités était accompagnée de chaux.

Mn_3O_7Ca. — Ce composé est obtenu pratiquement pur en chauffant le mélange $3\,MnO_2 + CaO$ à 800° pendant 48 h. Il n'apparaît pas si la durée de chauffe est inférieure à 18 h. La densité, déterminée par pycnométrie, est $d_4 = 4,327$. Le spectre Debye peut s'interpréter comme caractérisant aussi bien un composé quadratique qu'un composé hexagonal; densité calculée, pour un composé quadratique : 4,419 avec 10 mol par



maille. Les paramètres seraient : pour un composé quadratique $a = 16$ et $c = 4,57$ Å, pour un composé hexagonal $a = 23,32$ et $c = 6,169$ Å. Le composé Mn_3O_7Ca est ainsi identifié pour la première fois. Un travail ancien très qualitatif, a signalé cinq combinaisons de MnO_2 et CaO correspondant à divers rapports moléculaires, dont 3/1, mais sans en identifier réellement aucune (Rousseau) ([3]).

2. La formation des combinaisons entre MnO_2 et CaO procède en deux temps : dissociation de MnO_2 avec formation de sesquioxyde Mn_2O_3 et libération d'oxygène, réaction des produits de dissociation sur la chaux.

Par exemple, pour le composé MnO_4Ca_2 :

$$2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2,$$

$$Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 + 4\,CaO \rightarrow 2\,MnO_4Ca_2.$$

La première réaction est plus rapide que la seconde; le tube de silice scellé contenant le mélange $MnO_2 + 2\,CaO$ peut éclater, en effet, si le mélange est en quantité suffisante. En aucun cas, nous n'avons obtenu à partir de MnO_2, de composé entre Mn_2O_3 et CaO. Un tel composé pouvait se concevoir comme un intermédiaire, conduisant à MnO_4Ca_2 par fixation d'oxygène. L'addition de chaux à MnO_2 permet donc de faire réagir ce dernier comme s'il n'était pas dissocié, bien au-dessus de sa température de dissociation.

La figure rassemble, pour chacune des trois phases cristallines identifiées dans ce travail, la valeur relative de l'intensité des raies du spectre de diffraction X pour chaque valeur de l'angle θ correspondant. L'angle θ est donné par la relation $\lambda = 2\,d \sin\theta$, dans laquelle λ est la longueur d'onde de la raie K_{α_1} du cuivre.

L'analyse chimique des phases cristallines détectées est faite par dosage successifs des éléments Ca et Mn sur une même prise de solution obtenue par attaque nitrique. On utilise la méthode des complexes chélates colorés par emploi de l'éthylène diamine tétra-acétate disodique (« complexon III ») (Körbl et Pribil) [4]. Cette méthode est rapide et permet une précision suffisante.

(1) HARRY L. YAKEL Jr., *Acta cristallographica*, 8, 1955, p. 394-398.
(2) S. N. RUDDLESDEN et POPPER, *Acta cristallographica*, 10, 1957, p. 538-539.
(3) G. ROUSSEAU, *Comptes rendus*, 12, 1886, p. 426.
(4) J. KÖRBL et R. PRIBIL, *Chem. Lity*, 51, 1957, p. 1804.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de cétazines à partir de cétimines.* Note * de M. **Jacques Guenzet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le groupement $—NH_2$ des hydrazones réagit sur les arylcétimines avec dégagement d'ammoniac et formation, quasi quantitative, d'arylcétazines.

Les cétazines se préparent, le plus souvent, par action d'une cétone sur une hydrazone [1] :

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C=O + H_2N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R''' \\ R^{IV} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>C=N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R''' \\ R^{n} \end{matrix} + H_2O$$

Si la réaction est relativement aisée en série aliphatique, il n'en est pas de même dans la série aromatique; il faut, dans ce cas, opérer sous pression et chauffer 20 à 30 h à 150-160° [2].

Faisant suite à la méthode de préparation des hydrazones de la benzophénone à partir de la diphénylcétimine [3], nous avons tenté d'obtenir les arylcétazines par action d'une arylcétimine sur une hydrazone :

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>C=NH + H_2N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>C=N-N=C\!\!<\!\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} + NH_3$$

Les essais ainsi effectués montrent que les cétazines se forment avec dégagement d'ammoniac, soit par simple mélange de l'imine et de l'hydrazone dans le cas de la diphénylcétimine, soit par mélange en solution alcoolique dans le cas de la fluorénonimine.

La cinétique, déduite du dégagement d'ammoniac, fait apparaître l'ordre 1, comme dans le cas de la condensation sur la diphénylcétimine des amines primaires [4], des aminoalcools [5], et des hydrazines [3]. La réaction, accélérée par chauffage, dure environ 5 h vers 110° pour les diphénylcétazines.

Après refroidissement, le produit de la réaction est purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique.

La diphénylcétimine s'obtient à partir de la benzophénone [4], la fluorénonimine à partir de la fluorénone [6].

Ont ainsi été obtenues *quantitativement* les cétazines suivantes :

Benzophénone-azine $(C_6H_5)_2C=N-N=C(C_6H_5)_2$. Diphénylcétimine + benzophénone-hydrazone [déjà préparée par une autre voie [7]]. Aiguilles blanches, F 164° C. Analyse : $C_{26}H_{20}N_2$, Calculé %, C 86,63; H 5,59; N 7,77; trouvé %, C 86,52; H 5,65; N 7,66.

Notons d'ailleurs que la benzophénone-hydrazone a été obtenue quantitativement par condensation de la diphénylcétimine et de l'hydrazine $(C_6H_5)_2C=N-NH_2$. Aiguilles blanches, F 98° C. Analyse : $C_{13}H_{12}N_2$, calculé %, C 79,56; H 6,16; N 14,28; trouvé %, C 79,48; H 6,14; N 14,25.

Diphényl-phénylbenzoyl-azine. $(C_6H_5)_2C{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)CO{-}C_6H_5$. Diphénylcétimine + benzile-hydrazone. Aiguilles jaune clair, $F_{déc}$ 135°, Analyse : $C_{27}H_{20}ON_2$, calculé %, C 83,48; H 5,19; N 7,21; trouvé %, C 83,40; H 5,24; N 7,18.

Diphényl-n heptyl-azine $(C_6H_5)_2C{=}N{-}N{=}CH{-}(CH_2)_5{-}CH_3$. Diphénylcétimine + *n*-heptylhydrazone. Aiguilles blanches, F 165° C. Analyse : $C_{20}H_{24}N_2$, calculé %, C 82,14; H 8,27; N 9,58; trouvé %, C 82,00; H 8,37; N 9,50.

Diphényl-diphénylène-azine. $(C_6H_5)_2C{=}N{-}N{=}C(C_6H_4)_2$. Diphénylcétimine + fluorénone-hydrazone et aussi fluorénonimine + benzophénone-hydrazone. Cristaux orangé clair, F 121° C. Analyse : $C_{26}H_{18}N_2$; calculé %, C 87,12, H 5,06; N 7,82; trouvé %, C 87,05; H 5,09; N 7,83.

Il est à remarquer que la *fluorénone-hydrazone* a été synthétisée à partir de la fluorénonimine et de l'hydrazine. $(C_6H_4)_2C{=}N{-}NH_2$, F 154° C. Analyse : $C_{13}H_{10}N_2$, calculé %, C 80,38; H 5,19; N 14,42; trouvé %, C 80,40; H 5,21; N 14,40.

Diphénylène-phénylbenzoyl-azine. $(C_6H_4)_2C{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)CO{-}C_6H_5$. Fluorénonimine + benzile-hydrazone. Cristaux rouge foncé, F 161° C. Analyse : $C_{27}H_{18}ON_2$, calculé %, C 83,91; H 4,70; N 7,25; trouvé %, C 83,90; H 4,65; N 7,28.

(*) Séance du 10 octobre 1960.

(1) H. Szmant et Mc Ginnis, *J. Amer. Chem. Soc.*, (2), 72, 1950, p. 2890.

(2) R. Blout, W. Eager et M. Gofstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, (2), 68, 1946, p. 1983.

(3) R. Cantarel et J. Guenzet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3852.

(4) R. Cantarel, *Thèse*, Toulouse, 1942.

(5) R. Cantarel et G. Charles, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 714.

(6) G. Charles, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1960, p. 421.

(7) R. Meyer et D. Pillon (Rhône-Poulenc), U. S. A., 2, 870.206 (20 janvier 1959); Brit., 816.547 (15 juillet 1959).

(*Faculté des Sciences, Poitiers.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de quelques dérivés de la nopinone.* Note (*) de M. **Robert Lalande**, M[lles] **Jeanine Feugas** et **Colette Castinel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La structure de quelques dérivés de la nopinone a été déterminée au moyen des moments dipolaires et de la spectrographie infrarouge.

La nopinone peut être représentée suivant deux conformations : chaise (I *a*) et bateau (II).

Il semble que la première soit préférable car l'interaction entre l'hydrogène axial du carbone C_3 et le groupe méthylénique est inférieure à celle qui se produit dans (II) entre cet hydrogène et un CH_3 du groupe gem diméthylé. Toutefois, certaines réactions des pinocamphéols sont relatives à la deuxième conformation (1).

La conformation (I) étant la plus généralement admise, la substitution sur le carbone C_3 peut s'effectuer en position équatoriale : isomère cis et en position axiale : isomère trans.

Nous avons synthétisé quelques nouveaux dérivés de la nopinone afin d'étudier leur structure conformationnelle.

La nopinone traitée par l'amidure de sodium, puis le chlorure de benzyle en proportions stœchiométriques conduit avec un rendement de 40 % à la benzyl-3 nopinone (I *b*) : $É_{0,2}$ 133-134°; F 50°; $[\alpha]_D$ — 79°,6 (benzène); semicarbazone F 196°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 146-147°. Par hydrogénation catalytique de la benzal-3 nopinone, on obtient la même benzyl-3 nopinone qui a été identifiée à la précédente par le point de fusion, la dinitro-2.4 phénylhydrazone, la semicarbazone et le spectre infrarouge.

Dans les deux cas, nous n'avons pu mettre en évidence qu'un seul dérivé monobenzylé. A cause de l'encombrement au voisinage de C_3, il est permis de penser que le substituant se trouve en position équatoriale qui est la plus favorable. La bromuration de (I *a*) et (I *b*) conduit aux cétones α-halogénées correspondantes pour lesquelles les positions respectives du carbonyle et de l'halogène ont été déterminées.

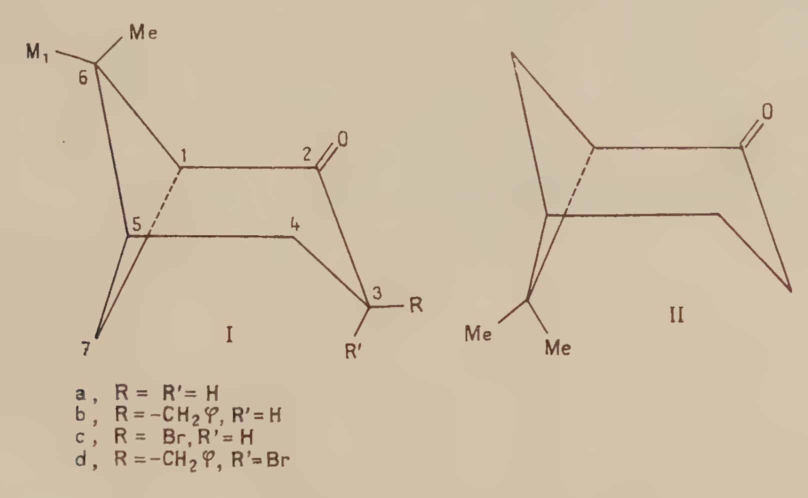
Par action du brome en présence de chloroforme, d'eau et de CO_3Ca à 75° (Rdt 25 %) ou du dibromodioxanne dans le dioxanne à 20° (Rdt 20 %), on isole la bromo-3 nopinone (I *c*) : $É_1$ 110°; F 110°; $[\alpha]_D$ — 7°,9 (benzène). D'autre part, la bromuration de la benzyl-3 nopinone effectuée par le brome en solution chloroformique à 10° conduit (Rdt 65 %) à la benzyl-3 bromo-3 nopinone (I *d*) : F 123°; $[\alpha]_D$ + 55°,2 (benzène).

Les positions de l'atome de brome dans la bromo-3 nopinone et la la benzyl-3 bromo-3 nopinone ont été précisées par la détermination des moments dipolaires et leur spectre d'absorption infrarouge.

Les mesures de capacité ont été effectuées en solution benzénique à 25°

avec un dispositif construit par Kipp et Zonen modifié par Mauret ([2]). On trouve pour (I *c*) et (I *d*) des moments dipolaires respectivement égaux à 4,16 D et 3,04 D.

Les moments théoriques n'ont pu être calculés avec une précision suffisante, les valeurs des angles de valence n'étant pas connues avec exactitude à cause de la déformation introduite par le cycle cyclobutanique. Il semble toutefois, en première approximation, que ces moments sont de même ordre que ceux des cis et trans bromo-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones. Pour ces composés, les moments calculés sont de 4,34 D (brome équatorial) et 2,82 D (brome axial) alors que les moments expérimentaux déterminés dans le benzène à 25° sont de 4,27 et 3,20 D ([3]).



Ces résultats nous permettent de situer l'atome de brome en position équatoriale dans la bromo-3 nopinone et en position axiale dans la benzyl-3 bromo-3 nopinone. Par comparaison avec (I *c*), on peut penser que dans la benzyl-3 nopinone, le substituant benzylique se trouve aussi en position équatoriale.

Les spectres infrarouges ont été effectués en solution dans le benzène et le tétrachlorure de carbone (cellule de 0,2 mm) à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau « Perkin-Elmer », modèle 21 équipé d'un prisme de fluorure de calcium. Les résultats concernant la fréquence de vibration du vibrateur C=O sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

	C (mole/l).	Benzène $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	CCl_4 $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).
Nopinone	0,055	1714	1717
Bromo-3 nopinone	0,055	1729	1731
Benzyl-3 nopinone	0,1	1709	1710
Benzyl-3 bromo-3 nopinone	0,1	1714	1715

La variation de fréquence ν_{CO} pour (I *c*) par rapport à (I *a*) est de 15 cm^{-1} dans le benzène et 14 cm^{-1} dans CCl_4; elle n'est que de 5 cm^{-1} pour (I *d*)

par rapport à (I *b*). L'influence sur la fréquence $\nu_{C=O}$ de la position d'un atome d'halogène situé en α d'un groupement carbonyle a été très discutée [4], [5], [6], [7]. Cependant, à la suite des récents travaux d'Allinger sur les cis et trans bromo-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones, il paraît maintenant bien établi qu'à l'isomère de plus grand moment dipolaire correspond la fréquence $\nu_{C=O}$ la plus élevée. Nos résultats obtenus par spectrographie infrarouge, associés aux valeurs expérimentales des moments dipolaires de (I*c*) et (I*d*), confirment que la variation de fréquence du carbonyle est plus grande quand l'halogène est en position équatoriale.

(*) Séance du 28 novembre 1960.

(1) A. K. BOSE, *J. org. Chem.*, 20, 1955, p. 1003.

(2) P. MAURET, *Thèse*, Toulouse, 1952.

(3) N. L. ALLINGER, J. ALLINGER et N. A. LE BEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2926.

(4) R. N. JONES, D. A. RAMSAY, F. HERLING et K. DOBRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2828.

(5) E. J. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2301.

(6) N. L. ALLINGER et J. ALLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5476.

(7) M.-L. JOSIEN et C. CASTINEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 801.

(*Institut du Pin, Centre de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique.* Note (*) de M. **André Foucaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation et l'hydrolyse de l'α, β-dicyano β-benzylbutanoate d'éthyle ont permis d'obtenir l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique ainsi que quelques-uns de ses dérivés azotés.

Dans le but de poursuivre l'étude déjà entreprise ([1]) concernant les relations entre les propriétés chimiques et la dissymétrie de structure, nous avons été amené à préparer l'acide α-méthyl α-benzylsuccinique et à isoler quelques-uns de ses dérivés.

1° La condensation du cyanacétate d'éthyle sur la méthylbenzylcétone, effectuée suivant la méthode de Cope modifiée ([2]), conduit à l'ester (I), déjà signalé dans la littérature ([3]) : Rdt 70 %.

L'acide cyanhydrique, en milieu hydroalcoolique, s'additionne sur (I) et conduit à l'α, β-dicyano β-benzylbutanoate d'éthyle (II), $C_{15}H_{16}N_2O_2$, $É_3$ 186-190°, Rdt 85-90 %.

$$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C=C(CN)(CO_2C_2H_5) \quad (I)$$

$$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CN)—CH(CN)—CO_2C_2H_5 \quad (II)$$

2° Par action, à froid, de H_2SO_4 concentré, l'ester (II) est transformé en α, β-dicarbamoyl β-benzylbutanoate d'éthyle (III), $C_{15}H_{20}N_2O_4$, F 150°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°, Rdt 60 %.

La soude, en solution hydroalcoolique normale, à froid, cyclise quantitativement l'ester (III) en méthyl-3, benzyl-3, carbamoyl-4, pyrrolidine-dione-2.5 (IV), $C_{13}H_{14}N_2O_3$, F 230-232°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

3° L'hydrolyse alcaline de (II), au moyen d'une solution hydroalcoolique de carbonate de sodium 2N, conduit à l'acide instable (V).

$$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CONH_2)—CH(CONH_2)—CO_2C_2H_5 \quad (III)$$

$$(C_6H_5—CH_2)(CH_3)C(CN)—CH(CN)—CO_2H \quad (V)$$

Ce composé se décarboxyle partiellement dans le milieu réactionnel

(IV) : $C_6H_5.CH_2$ et CH_3 sur C—CH($CONH_2$) ; CO—NH—CO (cycle)

(VII) : $C_6H_5.CH_2$ et CH_3 sur C—CH(CN) ; CO—NH—CO (cycle)

(IX) : $C_6H_5.CH_2$ et CH_3 sur C—CH_2 ; CO—NH—CO (cycle)

et donne le dinitrile α-méthyl α-benzylsuccinique (VI), $C_{12}H_{12}N_2$, $É_3$ 163-165°. Après 1 h d'ébullition, le rendement en dinitrile est de 20 % environ. Il est de 90 % après 4 h. L'acide (V) non décarboxylé se cyclise,

en milieu acide, et conduit à la méthyl-3 benzyl-3 cyano-4 pyrrolidinedione-2.5 (VII), $C_{13}H_{12}N_2O_2$, qui cristallise dans l'éthanol à 80°, en longues aiguilles, F 120-122°.

L'action de H_2SO_4 à 93 %, sur ce dernier composé, conduit à l'imide (IV). D'autre part, l'action d'une solution hydroalcoolique de soude N, à l'ébullition pendant 2 h, transforme quantitativement (VII) en méthyl-3 benzyl-3 carboxy-4 pyrrolidinedione-2.5 (VIII), $C_{13}H_{13}NO_4$, qui cristallise dans l'éthanol à 80°, F 194°. Cet acide se décarboxyle aisément, sous vide, en présence d'acétate de cuivre. On obtient ainsi l'imide α-méthyl α-benzylsuccinique (IX), $C_{12}H_{13}NO_2$, F 77-78°, après recristallisation dans l'éthanol à 95°.

4° L'hydrolyse alcaline totale du dinitrile (VI) conduit au diacide. Elle peut aussi être réalisée par étapes.

a. Par ébullition (1/2 h), avec une solution hydroalcoolique de soude N/5, le dinitrile (VI) conduit à l'imide (IX), Rdt 50 %.

$(C_6H_5{-}CH_2)(CH_3)C(CN){-}CH_2{-}CN$ (VI) $(C_6H_5{-}CH_2)(CH_3)C(CO_2H){-}CH_2{-}CONH_2$ (X)

b. L'action, pendant 3 h, d'une solution N/2 de soude, conduit à un mélange d'imide (IX), Rdt 14 %, d'acide-amide α-méthyl α-benzylsuccinique (X), $C_{12}H_{15}NO_3$, F 183-184°, Rdt 44 %, et de diacide (XI), $C_{12}H_{14}O_4$, F 144°, après recristallisation dans le benzène, Rdt 20 %.

c. Enfin, traité par la potasse à 20 % pendant 10 h, (VI) donne le diacide (XI), Rdt 60 %.

$(C_6H_5{-}CH_2)(CH_3)C(CO_2H){-}CH_2{-}CO_2H$ (XI) $(C_6H_5{-}CH_2)(CH_3)C(CO_2CH_3){-}CH_2{-}CONH_2$ (XIV)

Trois dérivés de (X) et (XI) sont aisément obtenus :

— par action du sulfate diméthylique, le sel de sodium de l'acide (X) est transformé en ester-amide α-méthyl α-benzylsuccinique (XIV), $C_{13}H_{17}NO_3$, qui, recristallisé dans le méthanol, F 112°, Rdt 73 % on cyclise aisément ce composé en imide (IX), par action d'une solution aqueuse de soude N, à froid;

— la déshydratation du diacide (XI) par le chlorure de thionyle conduit à l'anhydride α-méthyl α-benzylsuccinique (XV), $C_{12}H_{12}O_3$, F 58°, après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone, Rdt 72 %;

— la méthyl-3 carboxy-3 tétralone-1 (XII), $C_{12}H_{12}O_3$, est obtenue par l'action, à chaud, de l'acide sulfurique concentré sur le diacide (XI); recristallisée dans l'éthanol à 95°, elle fond à 168-170°; dinitro-2.4 phénylhydrazone : cristaux rouge orange dans le méthanol, F 250°.

```
                    CO2H                                  CH3
C6H5.CH2                              /\      /\    /                C6H5.CH2
        \C------CH                   |  |    |  |\CO2H                       \C------CH2
CH3 /    |      |                    |  |    |  |                    CH3 /    |      |
         CO     CO                    \/      \/                              CO     CO
           \NH/                                ||                               \ O /
                                               O
      (VIII)                              (XII)                                (XV)
```

Les deux dérivés nitrés suivants ont été préparés par action de HNO_3 ($d = 1,49$) sur le diacide (XI) et l'imide (IX) :

— l'acide α-paranitrobenzyl α-méthylsuccinique (XIII), $C_{12}H_{13}NO_6$; F 192-193° après recristallisation dans le mélange eau-acide acétique, Rdt 50 %;

— l'imide α-paranitrobenzyl α-méthylsuccinique (XVI), $C_{12}H_{12}N_2O_4$, F 133° après recristallisation dans l'éthanol à 80°, Rdt 30 % environ.

Enfin la déshydratation du diacide (XIII) conduit à l'anhydride correspondant (XVII), $C_{12}H_{11}NO_5$, F 118°, après recristallisation dans le mélange benzène-tétrachlorure de carbone, Rdt 75 %.

```
NO2.C6H4.CH2\                 NO2.C6H4.CH2\                NO2.C6H4.CH2\
             C———CH2                        C———CH2                      C———CH2
        CH3/ |    |                    CH3/ |    |                  CH3/ |    |
           CO2H  CO2H                      CO    CO                     CO    CO
                                             \ NH /                       \ O /
      (XIII)                         (XVI)                       (XVII)
```

En conclusion, l'hydrolyse ménagée de l'ester (II) permet d'obtenir de nombreux composés azotés intermédiaires de l'acide α-méthyl α-benzyl-succinique. Cette étude permet également de dégager les particularités suivantes :

1° l'hydrolyse de (VI), contrairement à l'hydrolyse similaire des dinitriles α-phénylsucciniques α-substitués, ne permet pas d'isoler le nitrile-amide succinique;

2° l'acide-amide (X) est stable et facile à isoler, ce qui n'est pas le cas de ses homologues α-phényl α-méthylsucciniques [1].

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. Foucaud, *Thèse*, Rennes, 1960.

(2) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 779; H. Le Moal, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 736.

(3) W. E. Hugh et G. A. R. Kon, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 775; A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Herdenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.

(Laboratoire de Chimie générale et M. P. C., Faculté des Sciences, Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétylation de l'o-éthylacétanilide par la méthode de Friedel-Crafts.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Pierre Jacquignon** et Mlle **Michèle Marty**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que l'acétylation de l'*o*-éthylacétanilide par la méthode de Friedel-Crafts conduit, selon les conditions expérimentales utilisées, soit à une substitution en *para* par rapport au radical éthyle, soit à une substitution en *para* par rapport au groupe acétamino, soit encore à un mélange des deux cétones possibles.

Il a été montré, il y a quelques années, que l'acétylation de l'*o*-méthylacétanilide selon la méthode de Friedel-Crafts et en présence de chlorure d'aluminium, conduit à une substitution en position *para* par rapport au groupement méthyle (1), d'autre part, Klingel avait signalé auparavant que l'acétylation en présence de chlorure de zinc, et au moyen d'anhydride acétique remplaçant le chlorure d'acétyle, conduit à une substitution en *para* par rapport au radical acétamino.

Il était alors intéressant d'examiner le comportement de l'*o*-éthylacétanilide (I), homologue supérieur de l'*o*-méthylacétanilide, dans la même réaction, et dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons constaté

CH_2-CH_3 / —NH—CO—CH₃ (I) → CH_2-CH_3 / —NH—CO—CH_3 / CO—CH_3 (II) → CH_2-CH_3 / —NH_2 / CH_2-CH_3 (III)

ainsi, que si l'on pratique l'acétylation dans le sulfure de carbone par le chlorure d'acétyle [dans la proportion de 1 mole de (I) pour 1,5] et en présence de faibles quantités de chlorure d'aluminium (1,2 à 1,5 mol), on aboutit à l'*acétyl-5 éthyl-2 acétanilide* (F 97°, É$_{15}$ 220°), avec des rendements allant de 15 à 25 % selon les quantités de réactants et la durée de chauffage au reflux (10 h représente la durée optimale), comme le montre le tableau ci-dessous :

Ordre d'introduction des réactants.	Durée de chauffage (h).	Poids de (I) au départ (g).	Rendements (%).
Cl_3Al ajouté au mélange de (I), de CH_3-COCl, et de CS_2 [750 ml pour 100 g de (I)]...	7	50	15.6
	8.50	50	20
	9	100	21.4
	10	100	25
	10.30	150	14,3
CH_3-COCl ajouté au mélange de (I), de Cl_3Al et de CS_2...	10.30	150	19.6
	14.30	100	18.3
	16	150	16,7

La structure de la cétone (II) a été établie par désacétylation puis réduction de l'aminocétone obtenue en *diéthyl*-2.5 *aniline* (III) au moyen de la méthode de Wolff-Kishner; cette amine a été caractérisée par son dérivé N-acétylé (F 158°,5) et par son dérivé N-benzoylé (F 107°), identiques à ceux obtenus à partir d'un échantillon de diéthyl-2,5 aniline préparé à partir du *p*-diéthylbenzène par nitration puis réduction du diéthyl-2.5 nitrobenzène ainsi isolé ([2]).

Si l'on acétyle au contraire le composé (I) par chauffage avec l'anhydride acétique en grand excès en présence de chlorure de zinc anhydre, on aboutit à une cétone qui, après N-désacétylation et réduction selon Wolff-Kishner, conduit à la *diéthyl*-2.4 *aniline* (IV), que nous avons caractérisée aisément par son dérivé N-acétylé (F 112°) et son dérivé N-benzoylé (F 176°), lesquels étaient déjà décrits dans la littérature ([3]).

Ces résultats étant établis [les détails expérimentaux en seront rapportés dans un autre Recueil ([4])], il convenait de répéter un travail récent de Werner et Ricca ([5]), ces auteurs ayant signalé, sans preuve de constitution, que l'acétylation de (I) (0,3 mol) par le chlorure d'acétyle (0,78 mol) en présence de chlorure d'aluminium (1,69 mol) et d'une petite quantité de sulfure de carbone conduit à une substitution en *para* du radical acétamino. En opérant comme ces auteurs, nous avons abouti à un mélange de la cétone (II) avec des quantités notables de son isomère (V), puisque

NH_2 — CH_2—CH_3 — CH_2—CH_3 (IV)

NH—CO—CH_3 — CH_2—CH_3 — CO—CH_3 (V)

CH_2—CH_3 — NH—R — CO_2H (VI) R = $COCH_3$; (VII) R = H

par N-désacétylation puis réduction selon Wolff-Kishner, nous avons obtenu un mélange des diéthylanilines (III) et (IV), que nous avons pu résoudre par N- benzoylation et cristallisation fractionnée du mélange des dérivés benzoylés. Ce résultat s'explique aisément en postulant une isomérisation d'une certaine quantité de la cétone (II) en son isomère (V) sous l'action du grand excès de chlorure d'aluminium et de la chaleur dégagée par la réaction.

Nos observations jettent également ainsi un doute sur la structure de l'acide acétamino-4 éthyl-3 benzoïque (F 277-280°) que Werner et Ricca ont obtenu en oxydant leur acétamino-cétone avec l'hypobromite de sodium, et, par voie de conséquence, sur la structure de l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque (F 152-154°) qui en dérive par N-désacétylation. De fait, en oxydant dans des conditions semblables notre acétamino-cétone (II), nous avons obtenu l'acide *acétamino*-3 *éthyl*-4 *benzoïque* (VI), dont le point de fusion (F 275-276°) est presque identique à celui de l'acide équivalent

de Werner et Ricca; notre acide se présentant sous forme de fines aiguilles incolores (de l'éthanol). ($C_{11}H_{13}ON_3$, calculé %, N 6,7; trouvé %, N 6,6); de même, la N-désacétylation de l'acide (VI) conduit à l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque (VII), cristallisant de l'eau en aiguilles incolores F 153° ($C_9H_{11}O_2N$, calculé %, N 8,5; trouvé %, N 8,5), et dont le point de fusion est sensiblement identique à celui de l'acide amino-4 éthyl-3 benzoïque de ces mêmes auteurs.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) N. P. Buu-Hoï, B. Ekert et R. Royer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1536.
(2) W. J. Gaudion, W. H. Hook et S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1631.
(3) J. E. Copenhaver et E. Emmet Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 3161.
(4) *Cf.* M. Marty, N. P. Buu-Hoï et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc.* (sous presse).
(5) L. H. Werner et S. Ricca Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2733.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse ménagée de quelques β-méthyl β-phényl, α, β-dicyanopropionates d'éthyle substitués.* Note de M. **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'hydrolyse ménagée des β-méthyl β-phényl α, β-dicyanopropionates d'éthyle, substitués, en position para, dans le groupement phényle, a permis de généraliser certains mécanismes de réaction et d'isoler de nouveaux dérivés azotés.

L'hydrolyse des esters-dinitriles de formule générale (I)

$$(R)(R')\underset{\beta}{C}(CN)-\underset{\alpha}{C}H(CN).CO_2C_2H_5 \quad (I) \qquad (A.C_6H_4)(CH_3)C(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5 \quad (II)$$

s'effectue suivant un mécanisme antérieurement signalé [1], [2]. Dans le but de généraliser ce mécanisme et de dégager l'influence de la polarité des groupements R et R′ sur la réactivité de ces composés, nous avons été conduit à étudier certains β-méthyl β-phényl, α, β-dicyanopropionates d'éthyle substitués, de formule (II); le substituant A, en position para, pouvant être : NO_2, Cl, H, CH_3, OCH_3, OH, NH_2.

L'introduction d'un substituant, en position para dans le groupement phényle, constitue un moyen de modifier la polarité du groupement R des composés (I), tout en laissant invariants les autres facteurs de structure. La préparation des esters-dinitriles (II) a été décrite précédemment [3].

1. Leur hydrolyse effectuée à l'ébullition avec une solution N, de Na_2CO_3 hydroalcoolique, conduit, par l'intermédiaire des acides dinitriles instables (III), aux succinonitriles disubstitués (IV) :

$$(A.C_6H_5)(CH_3)C(CN).CH(CN).CO_2H \quad (III) \qquad (A.C_6H_4)(CH_3)C(CN).CH_2.CN \quad (IV)$$

Cette hydrolyse alcaline s'accompagne d'une réaction parasite de décyanuration, avec formation d'esters-nitriles éthyléniques de formule (V),

$$(A.C_6H_4)(CH_3)C=C(CN).CO_2C_2H_5 \quad (V)$$

lesquels se transforment très rapidement dans le milieu. Le passage des esters-dinitriles (II) aux esters-nitriles éthyléniques (V) étant réversible, l'addition de KCN lors de l'hydrolyse améliore le rendement en succinonitriles (IV). Ce rendement passe par un maximum pour une durée convenable de la réaction. L'évolution lente des dinitriles (IV) dans le milieu réactionnel explique ce résultat. Les points de fusion des succinonitriles (IV) obtenus, les rendements maximaux et les durées correspondantes de réaction, figurent au tableau I.

Tableau I.

A.	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.	OH.	NH_2.
F(°)............	139	49	29	49-50	51-52	119-120	69
Rdt (%)........	52-56	75-80	76-80	83-85	81-84	78-81	75-78
Durée (h)........	2,5	3	3	3	2,5	3	2

2. Chauffés à l'ébullition (1/2 h), avec une solution hydroalcoolique de soude N/2, les succinonitriles (IV) conduisent aux amides-nitriles (VI) ou (VII) et aux succinimides (VIII). Lors de cette opération les acides-amides (IX) et les diacides (X) ont pu être isolés et caractérisés :

$(A.C_6H_4)(CH_3)C(CONH_2).CH_2.CN$ (VI)

$(A.C_6H_4)(CH_3)C(CN).CH_2.CONH_2$ (VII)

$(A.C_6H_4)(CH_3)C$——CH_2, OC\NH/CO (VIII)

$(A.C_6H_4)(CH_3)C(CONH_2).CH_2.CO_2H$ (IX)

$(A.C_6H_4)(CH_3)C(CO_2H).CH_2CO_2H$ (X)

Le choix entre les structures (VI) ou (VII) pour les amides-nitriles n'est pas définitif. Quel que soit A, ces amides-nitriles et les succinimides (VIII) sont, respectivement, obtenus avec des rendements inférieurs à 25 % et à 45 %. Les caractéristiques physiques de ces composés figurent au tableau II.

Tableau II.

A...	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.	NH_2.
(VI) ou (VII) F(°C).......	296-298	247-248	258-260	255-256	249-250	260
(VIII) F(°C)	159	152	81	102	108	154

(VI) ou (VII) avec A = OCH_3 ou NH_2 cristallisent avec une demi-molécule d'eau. Les imides correspondant à A = H et A = NO_2 sont déjà signalées dans la littérature.

3. Traités à l'ébullition (1 h), par une solution hydroalcoolique de soude N, les succinonitriles (IV) conduisent à des mélanges de composés (VIII), (IX) et (X). Les imides (VIII) sont obtenues avec des rendements variant de 26 à 30 %. La saponification des dinitriles (IV) pour lesquels A = OH ou NH_2 n'a pas été tentée. Les acides-amides (IX), lorsque A = H ou CH_3 n'ont pas été isolés, mais seulement caractérisés. Les rendements et les caractéristiques des acides-amides obtenus, figurent au tableau III.

Tableau III.

A...	NO_2.	Cl.	OCH_3.
F(°C)...	180	197-198	189
Rdt(%)...	29	16	33

Tableau IV.

A...	NO_2.	Cl.	CH_3.	OCH_3.
(XI) F(°C)...	193-194	207-208	174	204
(XII) F(°C)...	235-236	213	186	180-182

L'acide-amide nitré a été préparé pour la première fois par A. Foucaud [4].

L'étude des diacides (X) fera l'objet d'une prochaine publication.

4. Par action à froid de H_2SO_4 à 93 % (6 h), les dicyanopropionates d'éthyle (II) étudiés, conduisent aux diamides-esters (XI).

$(A.C_6H_4)(CH_3)C(CONH_2).CH(CONH_2).CO_2C_2H_5$ (XI)

$(A.C_6H_4)(CH_3)C$——$CH.CONH_2$, OC\NH/CO (XII)

Ces esters-diamides (XI) solubles à froid dans la soude 5 N/4, reprécipitent par addition de HCl au 1/3, sous forme d'imides-amides (XII).

Les caractéristiques des produits préparés figurent au tableau IV.

Les composés non substitués correspondants ont été préparés antérieurement [2].

En conclusion, l'étude précédente a permis de préparer un certain nombre de composés azotés nouveaux, et de dégager les résultats suivants :

a. Les influences électroniques des groupements R et R′ sur la réactivité des esters-dinitriles (I) et des succinonitriles (IV) restent faibles.

b. Il est possible d'isoler des dérivés azotés par saponification ménagée des dinitriles. Tous les succinonitriles disubstitués dissymétriquement, étudiés à jour (l'une des substitutions au moins étant arylée), se comportent de la même façon. Par contre, la saponification du dinitrile phénylsuccinique conduit directement au diacide, sans pouvoir isoler les composés azotés intermédiaires.

c. La cyclisation spontanée en milieu alcalin des diamides-esters du type (XI) est très générale. Seul à notre connaissance, l'homologue β, β-diphénylé [4] fait exception et se transforme en acide-diamide.

(1) H. Le Moal et R. Carrié, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572.
(2) R. Carrié, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1213.
(3) R. Carrié, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 827.
(4) A. Foucaud, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1960.

(*Laboratoire de Chimie générale et M. P. C., Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange du groupe amino entre l'amino-4 résorcine non substituée ou monosubstituée sur son azote et une amine primaire ou l'ammoniaque.* Note de MM. **Robert Lantz** et **Élie Michel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par l'action d'une amine primaire sur le dihydroxy-2.4 amino-1 benzène (amino-4 résorcine) ou de l'ammoniaque sur ce produit monosubstitué sur son atome d'azote on obtient très facilement l'échange des amino des corps en présence. L'amino non substitué ou monosubstitué placé sur le benzène présente donc, comme l'hydroxyle, une réactivité remarquable lorsqu'il existe un hydroxyle en ortho et un autre en para de ce groupe. On déduit des constatations précédentes la démonstration de la constitution des produits de l'action des amines primaires sur le trihydroxy-1.2.4 benzène (1).

Nous avons montré dans deux Notes précédentes (1), (2) que le trihydroxy-1.2.4 benzène (hydroxyhydroquinone) échangeait très facilement son groupe en position 1 avec le groupe amino de l'ammoniaque ou d'une amine primaire. Nous nous réservions cependant de démontrer plus rigoureusement la constitution des produits obtenus avec les amines primaires. C'est ce que nous avons réalisé au cours du travail résumé dans cette Note dont l'objet principal était de rechercher si l'amino se comportait comme l'hydroxyle lorsqu'il se trouvait en position 1 sur le benzène portant un hydroxyle en position 2 et un autre en position 4.

Afin de réaliser ce programme nous avons fait réagir, d'une part des amines primaires choisies dans différentes séries sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène (amino-4 résorcine) et d'autre part l'ammoniaque sur ce corps substitué dans son amino par différents radicaux.

La réaction de l'aniline sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène a été effectuée de façon très analogue à celle de la même base sur l'hydroxyhydroquinone (2). Nous avons conservé, à la température ordinaire, à l'abri de l'air, une solution aqueuse d'un volume de 50 cm^3 contenant 1,6 g de chlorhydrate d'amino-4 résorcine, 1,8 cm^3 d'aniline et 1,4 g de carbonate de sodium. Comme dans l'opération avec le dérivé trihydroxylé on constate la formation de cristaux. On les filtre au bout de 8 jours et on les lave à l'eau, en opérant sous atmosphère d'azote. Après les avoir essorés on les dissout dans du benzène puis on élimine ce solvant par distillation, en même temps que la petite quantité d'eau restante, en terminant sous pression réduite d'azote. Le résidu obtenu recristallisé dans l'hexane est identique au dihydroxyphénylaminobenzène résultant de la condensation de l'aniline avec le trihydroxy-1.2.4 benzène. Il fond en effet à la même température, 85-86°, que ce corps et que son mélange avec lui. Son phénylamino ne peut être qu'en position 1 car il a remplacé le groupe amino de l'amino-4 résorcine. Il est donc constitué par du dihydroxy-2.4 phénylaminobenzène (dihydroxy-2.4 diphénylamine) de formule (I) avec $R=C_6H_5$.

Nous avons également fait réagir, dans des conditions semblables, l'amino-4 résorcine avec la *n*-pentylamine et avec la cyclohexylamine en opérant cependant à 37° pendant 10 jours. De petites portions aliquotes de la solution réactionnelle acidulée par l'acide chlorhydrique sont ensuite prélevées pour effectuer des chromatographies sur papier (Whatman n° 1) en comparaison avec des quantités connues de corps de référence. On utilise comme éluant un mélange benzène, alcool méthylique, alcool isoamylique, acide chlorhydrique 2 N (35, 35, 17,5, 12,5 en poids) et comme révélateur, soit une solution de carbonate de sodium, soit une solution de diméthylbenzaldéhyde dans l'acide chlorhydrique dilué (réactif d'Ehrlich). On constate ainsi que l'amino-4 résorcine a complètement disparu et qu'il s'est formé les mêmes dihydroxyaminobenzènes substitués que dans les réactions correspondantes effectuées avec le trihydroxy-1.2.4 benzène. Comme ces corps ont nécessairement leur groupe amino en position 1, ce sont respectivement : le dihydroxy-2.4 *n*-pentylaminobenzène et le dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène.

Les réactions inverses ont été effectuées en conservant pendant une semaine à 37° des solutions aqueuses contenant du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 diphénylamine ou du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène ou du chlorhydrate de dihydroxy-2.4 *n*-pentylaminobenzène et un grand excès d'ammoniaque (0,05 mol du chlorhydrate; 0,5 mol d'ammoniaque pour 1000 cm^3). Les solutions sont ensuite acidulées et examinées par chromatographie sur papier en opérant comme il a été indiqué ci-dessus. On constate ainsi la formation d'aniline dans la première opération et dans toutes les trois la disparition de la majeure partie de l'amine initiale et l'apparition de fortes quantités d'amino-4 résorcine. Nous avons en outre caractérisé l'aminorésorcine des deux premières réactions en la transformant en dérivé triacétylé que nous avons isolé en opérant de la manière suivante :

Après addition d'un grand excès d'anhydride acétique dans la solution réactionnelle non acidulée, on l'alcalinise en lui ajoutant progressivement de la soude caustique, puis on l'extrait au moyen de chloroforme afin d'en éliminer le dérivé acétylé de l'amine déplacée. On l'acidule ensuite, on lui ajoute encore un excès d'anhydride acétique, puis une quantité suffisante de bicarbonate de sodium pour obtenir le pH 7 et finalement on l'extrait une nouvelle fois par du chloroforme. La solution dans ce solvant, distillée à sec, fournit un résidu qu'on cristallise dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'heptane. Les cristaux obtenus provenant de la réaction effectuée avec le dihydroxy-2.4 cyclohexylaminobenzène fondent à 111° et ceux provenant de la dihydroxy-2.4 diphénylamine recristallisés dans le mélange de solvants précédent à 110-111°. Les uns et les autres mélangés avec un dérivé triacétylé, de point de fusion 111-112°, préparé avec l'amino-4 résorcine de référence fondent à 111°.

De ce qui précède, il résulte l'existence de deux réactions inverses qu'on

peut représenter par le schéma suivant dans lequel R représente l'atome d'hydrogène et R′ un substituant organique :

$$\text{(I)}\ C_6H_3(NHR)(OH)_2\text{-}1.2.4 + NH_2R' \rightleftharpoons \text{(II)}\ C_6H_3(NHR')(OH)_2\text{-}1.2.4 + NH_2R.$$

Ces deux réactions doivent conduire à un état d'équilibre car elles ont lieu dans des conditions très voisines. On peut déduire de l'existence de cet équilibre qu'il s'en produirait également un, si l'on mettait en présence une amine primaire et un dihydroxy-2.4 aminobenzène substitué sur son azote par un reste différent de celui de l'amine. Cet équilibre serait représenté par le schéma précédent, dans lequel R désignerait, non plus l'atome d'hydrogène, mais, comme R′, un radical carboné.

En apportant la preuve qu'on obtient les mêmes produits par l'action des amines primaires sur le dihydroxy-2.4 aminobenzène et sur le trihydroxy-1.2.4 benzène, nos expériences montrent que dans ce dernier corps, l'hydroxyle réactif est celui placé en position 1. Elles permettent ainsi de démontrer l'hypothèse faite antérieurement ([1]).

([1]) R. Lantz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2045.

([2]) R. Lantz et E. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2195.

(*Laboratoires*, 13, *rue Gabriel-Péri*, *La Courneuve*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'addition du triéthylsilane aux cétones.* Note de MM. **Raymond Calas**, **Émile Frainnet** et **Jean Bonastre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode d'addition simple, donnant de bons rendements, qui semble permettre d'autre part, avec des cétones éthyléniques, l'addition sélective d'un hydrogénosilane sur le groupement carbonyle.

L'addition photochimique d'hydrogénosilanes au groupement carbonyle des cétones a été signalée pour la première fois par MM. R. Calas et N. Duffaut [1].

Cette réaction est souvent facile avec le trichlorosilane et le triphénylsilane, mais toujours beaucoup plus lente avec le triéthylsilane [2], [3] qui réagit parfois très difficilement avec certaines cétones, telle l'orthométhylcyclohexanone [3]. Enfin certaines cétones n'ont donné lieu pratiquement à aucune addition photochimique des hydrogénosilanes; tel est le cas par exemple de l'acétophénone [4].

La méthode d'addition indiquée ici consiste à catalyser la réaction par certains chlorures métalliques, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le chlorure de zinc. Quand on conduit l'opération à température peu élevée, de l'ordre de 100°, on obtient de bons rendements en produit d'addition.

Cette méthode nous a permis, en particulier, de fixer aisément le triéthylsilane sur l'orthométhylcyclohexanone et sur l'acétophénone.

D'autre part, la méthode semble présenter l'avantage de permettre, dans le cas de cétones éthyléniques, la fixation sélective du triéthylsilane sur le groupement carbonyle, la double liaison éthylénique étant respectée. Nous avons vérifié en particulier que le cyclohexène ne fixe pas, dans les mêmes conditions, le triéthylsilane.

L'expérience a été réalisée avec la méthyl-2 heptène-2 one-6. Le dérivé d'addition du triéthylsilane à cette cétone s'est révélé identique (analyses, constantes physiques, spectres infrarouges et Raman) à l'alcoxysilane résultant de l'action du triéthylchlorosilane sur le méthyl-2 heptène-2 ol-6 préparé par réduction d'une partie de l'échantillon de méthyl-2 heptène-2 one-6 qui avait servi à l'addition catalytique du triéthylsilane.

Propanone. — Après 24 h de chauffage, au bain d'huile à 100°, de 0,1 mole de propanone et de 0,1 mole de triéthylsilane en présence de 0,5 g de chlorure de zinc anhydre, on obtient, avec un rendement de 78 %, l'isopropoxytriéthylsilane : $(CH_3)_2\,CH—OSi\,(C_2H_5)_3$; $É_{760}$ 159°; n_D^{20} 1,4141; d_4^{20} 0,807; calculé pour $C_9H_{22}OSi$, R. M. 54,2, Si % 16,27; trouvé R. M. 53,9, Si % 16,4.

Par scission de ce dérivé au moyen de chlorure d'acétyle, en présence de chlorure de zinc, on obtient les deux composés attendus : triéthyl-

chlorosilane et acétate d'isopropyle. Par ailleurs, l'identification a aussi été réalisée par comparaison (constantes physicochimiques et spectres infrarouges) avec le dérivé résultant de l'action du bromure d'éthylmagnésium (³) sur l'isopropoxytrichlorosilane obtenu par addition de $HSiCl_3$ sur la propanone sous l'influence des radiations ultraviolettes (¹).

Cyclohexanone. — Dans les mêmes conditions on obtient, après un chauffage de 48 h à 95°, le cyclohexoxytriéthylsilane (Rdt 87 %), $C_6H_{11}—O—Si(C_2H_5)_3$, $É_{20}$ 113-115°; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,878; calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, R. M. 64,4, Si % 13,08; trouvé R. M. 65,1, Si % 13,0. Il a été vérifié que ce dérivé est scindé par le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque en triéthylchlorosilane et en paranitrobenzoate de cyclohexyle (F 49°).

Orthométhylcyclohexanone. — Après 24 h au reflux, on obtient du méthyl-2 cyclohexoxytriéthylsilane :

$$—O—Si(C_2H_5)_3 \quad \diagdown CH_3$$

Rdt 50 %; $É_{15}$ 130°; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 0,859; calculé pour $C_{13}H_{28}OSi$, R. M. 70,58, Si % 12,23; trouvé R. M. 70,20, Si % 12,5.

Cet alcoxysilane est scindé par le chlorure de l'acide paranitrobenzoïque en triéthylchlorosilane et en paranitrobenzoate d'orthométhylcyclohexanol (apparemment trans), F 64-65°; d'ailleurs la saponification de cet ester conduit à de l'orthométhylcyclohexanol dont les constantes et les spectres infrarouges permettent de l'identifier au dérivé trans.

Il est à noter qu'on obtient une proportion importante de méthyl-1 cyclohexène-1-2 résultant de l'élimination de $(C_2H_5)_3SiOH$ dont on peut penser qu'elle intervient essentiellement ou uniquement à partir de la forme cis.

Acétophénone. — Quand la réaction est réalisée à la température de reflux du mélange, on n'obtient, après 10 h de chauffage, que de l'hexaéthyldisilylmonoxane et des résidus indistillables; ce résultat semble dû à la décomposition du produit normal d'addition. En effet, si la réaction est effectuée à 95°, on obtient après 150 h de chauffage le dérivé attendu

$$C_6H_5—CH—CH_3$$
$$OSi(C_2H_5)_3$$

Rdt 40 % (78 % par rapport aux produits transformés), $É_{15}$ 130-132°; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 0,923; calculé pour $C_{14}H_{24}OSi$, R. M. 73,95, Si % 11,87; trouvé R. M. 73,84, Si % 12,02; structure confirmée par recoupement des constantes et du spectre infrarouge avec ceux de l'alcoxysilane préparé par action du triéthylchlorosilane sur le méthylphénylcarbinol.

Méthyl-2 heptène-2 one-6. — On part d'une cétone ne contenant qu'un très faible pourcentage de l'isomère méthyl-2 heptène-1 one-6. Après 16 h

de chauffage des réactifs à 105°, on obtient, avec un rendement de 70 %, un dérivé de monoaddition que nous avons identifié à l'alcoxysilane

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}O{-}Si(C_2H_5)_3$$

un peu souillé par de l'hexaéthyldisilylmonoxane ainsi que l'a révélé la chromatographie en phase vapeur; $É_{20}$ 127-129°; n_D^{20} 1,4431; d_4^{20} 0,844; calculé pour $C_{14}H_{30}OSi$, R. M. 76,87, Si % 11,57; trouvé R. M. 76,02, Si % 12,2.

La structure du dérivé d'addition a été confirmée par synthèse; un échantillon de la même cétone est réduit par le sodium et l'alcool en méthyl-2 heptène-2 ol-6; cet alcool, traité par le triéthylchlorosilane en présence de triéthylamine, conduit à un alcoxysilane $É_{20}$ 127-129°; n_D^{20} 1,4435; d_4^{20} 0,844 dont les spectres infrarouge et Raman sont identiques à ceux de l'alcoxysilane précédent.

(1) R. CALAS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 906.
(2) C. BARDOT, *Thèse Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1959.
(3) J.-C. MILEO, *Thèse Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1960.
(4) N. DUFFAUT et R. CALAS, *Revue française des Corps gras*, 1958, p. 9.

(*Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la composition des solutions de Grignard.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Raymond Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les propriétés des solutions de Grignard peuvent s'expliquer en considérant celles-ci comme des solutions d'halogénures de magnésium et de magnésiens symétriques, ces composés pouvant s'associer entre eux et avec le solvant. Certaines conséquences sont examinées.

Aucun fait expérimental ne prouve l'existence de composés organomagnésiens mixtes RMgX, solvatés ou non. Il est donc logique de justifier les propriétés des solutions de Grignard à l'aide des seuls composés définis qu'on peut extraire de celles-ci : l'halogénure MgX_2, le magnésien symétrique R_2Mg et le solvant.

Nous pensons que les solutions de Grignard sont le siège d'associations moléculaires d'une part entre les molécules magnésiennes et le solvant (solvatation), d'autre part entre l'halogénure de magnésium et le magnésien symétrique. Elles contiennent donc deux types de composés dans lesquels le magnésium a une structure tétraédrique : les molécules *simples* MgX_2 et R_2Mg solvatées [schéma (I) où S représente une molécule de solvant] et les molécules *associées* formées par une ou plusieurs molécules d'halogénure et une molécule de magnésien symétrique [schémas (II) et (III)].

Ces associations moléculaires dépendent de la basicité du solvant vis-à-vis des molécules magnésiennes. En particulier, l'angle α du schéma (I) est d'autant plus faible que la liaison S—Mg est plus solide. Or il est naturel de penser qu'une certaine valeur de cet angle α est particulièrement favorable à la formation d'associations comme celle du schéma (II). Il doit donc exister une « *basicité optimale* » du solvant favorisant ces associations.

L'étude de ces considérations nous a montré qu'elles sont en excellent accord avec l'expérience (1). En particulier, elles nous permettent d'expliquer certaines propriétés des solutions de Grignard que l'un d'entre nous a précédemment signalées (2), (3).

En étudiant la cristallisation des solutions magnésiennes du bromure

d'éthyle dans divers étheroxydes ([2]) nous avons constaté que toutes les données expérimentales (solubilité, composition du solide obtenu, solvatation de celui-ci) dépendent de la basicité du solvant suivant une loi non monotone : elles présentent une valeur soit maximale, soit minimale, pour une basicité voisine de celles des éthers éthylique et butylique.

Ces observations s'expliquent en admettant que les molécules magnésiennes associées sont plus solubles que les molécules simples, ce qui est tout à fait naturel. Les premiers cristaux apparaissant sont constitués par les molécules les moins solubles (l'halogénure); mais celles-ci pouvant s'associer à des molécules de magnésien symétrique les entraînent lors de la précipitation : l'excès de magnésium salin ($MgBr_2$) dans le solide est minimal pour les solvants favorisant les associations (Et_2O, Bu_2O). Enfin on peut remarquer que l'association se fait au détriment de la solvatation, le composé (II) est moins solvaté que le composé (I).

Nous avons montré par ailleurs ([3]) que les rendements des différents produits formés par action de la diisopropylcétone sur le magnésien du bromure d'éthyle dépendent des conditions expérimentales. *En résumé*, tout ce qui peut favoriser l'association de molécules $MgBr_2$ et R_2Mg (concentration du magnésien, basse température, addition directe de la cétone, solvant à « basicité optimale ») favorise la réaction d'addition au détriment des réactions de réduction et d'énolisation. Nous pouvons donc conclure que le produit d'addition résulte de l'action d'une molécule de cétone sur une molécule magnésienne associée, et les autres produits, de son action sur une molécule non associée.

On peut aisément se représenter la réaction d'addition sur le schéma (II) : une molécule de cétone en se coordinant au magnésium prend la place d'une molécule S, l'atome de carbone du carbonyle peut alors venir au voisinage immédiat du radical R.

Notre théorie explique en particulier pourquoi le produit en rendement d'addition est plus grand dans l'éther que dans tout autre solvant plus basique (tétrahydrofuranne) ou moins basique (anisole) ([3]).

Nous pensons avoir établi par ces diverses expériences l'existence d'une « basicité optimale » du solvant par rapport aux composés organomagnésiens. Dans le cas du magnésien du bromure d'éthyle, cette basicité est voisine de celles des éthers éthylique et butylique. Il se pourrait que dans le cas des magnésiens vinyliques elle soit proche de celle du tétrahydrofuranne. Ainsi s'expliquerait le rôle particulier joué par ce solvant dans leur préparation.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) Un exposé complet de cette étude sera publié prochainement [*Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse)].

([2]) R. Hamelin, S. Goypiron, *Comptes rendus*, 245, 1958, p. 2382.

([3]) R. Hamelin, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1766.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*, 24, *rue Lhomond, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés fonctionnels de la dihydro-2.3 imidazo [1.2-a] pyridine.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud**, **Jean Mandereau** et **Robert Moreau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent plusieurs dérivés de cet hétérocycle sur les positions 2 et 3.

Depuis l'obtention par Bremer [1] de la dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (I), peu de dérivés de cet hétérocycle ont été préparés et essayés pharmacologiquement. Ces composés sont pour la plupart des oxo-2 ou des oxo-3 dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridines (II) et (III), les derniers, contrairement aux dérivés oxo-2, étant de connaissance beaucoup plus récente et de loin les moins nombreux [2]. L'acide dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine-carboxylique-2 (XIII) a été décrit en 1952 par R. Adams et I. Pachter comme un des produits de réaction de l'amino-2 pyridine avec l'acide α-bromacrylique [3]; la structure de l'acide (XIII) restait à démontrer car la position 2 du carboxyle implique l'addition de l'azote nucléaire sur la double liaison acrylique; or cette règle peut se trouver en défaut [4]. Nous avons synthétisé par un procédé univoque l'acide dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine-carboxylique-3 (XI). Il s'est révélé différent de l'acide obtenu par les auteurs précédents, ce qui nous permet de confirmer la position 2 du carboxyle dans le composé (XIII).

Le [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionitrile (IV) [5] est transformé en [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionate de méthyle (V), Rdt 90 %, F 66° (benzène-éther de pétrole); $C_9H_{12}O_3N_2$ (calculé %, C 55,09; H 6,17; N 14,28; trouvé %, C 55,03; H 6,02; N 14,50). Le chlorhydrate de cet ester α-alcool, traité par le chlorure de thionyle, conduit au chlorhydrate du [(pyridyl-2)-amino]-3 chloro-2 propionate de méthyle (VI), Rdt 88 %, F_{inst} 122° [6] (méthanol-éther); $C_9H_{12}O_2N_2Cl_2$ (calculé %, C 43,02; H 4,78; N 11,15; trouvé %, C 43,00; H 5,04; N 11,11). Celui-ci, additionné à froid d'une quantité stœchiométrique de soude dans le méthanol anhydre, se cyclise en chlorure de *1H*-dihydro-2.3 carbométhoxy-3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (VII), Rdt 90 %, F_{inst} 187° (méthanol-éther); $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ (calculé %, C 50,34; H 5,12; N 13,05; Cl 16,55; trouvé %, C 50,54; H 5,10; N 13,25; Cl 16,81). L'hydrolyse chlorhydrique du groupement fonctionnel ester fournit le chlorhydrate de l'acide (VIII), Rdt quantitatif, F_{inst} 194° (éthanol-éther), $C_8H_9O_2N_2Cl$ (calculé %, C 47,88; H 4,48; N 13,97; Cl 17,70; trouvé %, C 47,91; H 4,74; N 13,92; Cl 17,96), qui, par action de l'oxyde d'argent, donne l'acide libre (XI), F_{inst} 285° (déc.) (alcool à 95°); λ_{max}^{EtOH} (milieu neutre) 237 mμ ($\log \varepsilon = 4$) et 232 mμ ($\log \varepsilon = 3,64$), λ_{max}^{EtOH} (milieu alcalin) 260 mμ ($\log \varepsilon = 4$); $C_8H_8O_2N_2$ (calculé %, C 58,53; H 4,91; N 17,07; trouvé %, C 58,52; H 4,98; N 17,15).

Il est remarquable d'observer que le chauffage à 150° du [(pyridyl-2)-amino]-3 hydroxy-2 propionate de méthyle conduit directement au même acide (XI), Rdt 72 %; celui-ci, à température plus élevée, se décarboxyle en dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridine (I).

L'ester (XIV) a été obtenu par chauffage à reflux du bromhydrate de l'acide (XII) dans le méthanol en présence d'acide bromhydrique. Sous l'action de l'ammoniac en solution alcoolique, les esters (VII) et (XIV) donnent à froid un mélange d'amide base et de sel d'ammonium qui est

I II III

IV V VI

$SOCl_2$

Fusion à 150°

−HCl

R = $COOCH_3$ VII; COOH VIII; $CONH_2$ IX; $CONHNH_2$ X

Ag OH

XI XIII

Ag OH

(XII)

2*H*-pyrido [1,2-a] pyrimidinone-2 (bromhydrate)

R = $COOCH_3$ XIV; $CONH_2$ XV

transformé quantitativement, par évaporation à sec, en sel d'amide pur, respectivement chlorure de *1H*-dihydro-2.3 carboxamido-3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (IX), F 247° (éthanol), $C_8H_{10}ON_3Cl$ (calculé %, C 48,12; H 5,01; N 21,05; trouvé %, C 48,10; H 5,17; N 21,25) et bromure de *1H*-dihydro-2.3 carboxamido-2 imidazo [1.2-*a*] pyridinium (XV), F 199° (éthanol); $C_8H_{10}ON_3Br$ (calculé %, C 39,36; H 4,10; N 17,22; trouvé %, C 39,22; H 4,28; N 17,44). Par un procédé analogue, l'hydrazide de l'acide (XI) a été obtenu sous forme de chlorhydrate (X), Rdt 60 %, F 201° (éthanol); $C_8H_{11}ON_4Cl$ (calculé %, C 44,75; H 5,12; N 26,10; trouvé %, C 44,77; H 5,25; N 25,89).

Tous ces halogénures de *1H*-dihydro-2.3 imidazo [1.2-*a*] pyridinium sont des composés neutres, incolores et très solubles dans l'eau; en milieu alcalin, ils donnent des anhydrobases jaunes fortement basiques.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) O. Bremer, *Liebig's Ann. Chem.*, 521, 1936, p. 286.
(2) B. Kickhofen, *Arch. Pharm.*, 288, 1955, p. 473.
(3) R. Adams et I. Pachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5491.
(4) G. Lappin, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1358.
(5) P. Reynaud, T. Tupin et R. Delaby, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 718.

(6) Tous les points de fusion sont corrigés.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude par la méthode dilatométrique de la déformation des roches calcaires.* Note (*) de Mlle **Micheline d'Albissin**, MM. **Alexandre Saplevitch** et **Henri Saucier**, présentée par M. Jean Wyart.

Une méthode d'étude de la déformation des roches au niveau du cristal a été donnée en 1930 par B. Sander [1]. Cette méthode, basée sur la mesure au microscope de l'orientation des axes optiques des cristaux, a montré dans le cas des roches calcaires déformées de façon naturelle, une orientation préférentielle de l'axe optique des cristaux de calcite. Les études poursuivies depuis 1951 par l'école de D. Griggs et F.J. Turner [2] sur des roches calcaires déformées artificiellement ont confirmé et précisé cette conclusion.

Description des expériences de dilatométrie. — Très valable donc pour les roches calcaires présentant des cristaux suffisamment gros, cette méthode ne pouvait s'appliquer aux roches microcristallines. La recherche d'un procédé permettant d'étudier la déformation de telles roches nous a conduits à examiner l'anisotropie des différentes constantes physiques de la calcite et à retenir la dilatation thermique.

A l'aide d'un dilatomètre Chevenard, nous avons mesuré les coefficients de dilatation d'un cristal de calcite et avons obtenu les valeurs suivantes :

— parallèlement à l'axe optique : $\alpha = 31{,}6.10^{-6}$;

— perpendiculairement à l'axe optique : $\beta = -4{,}2.10^{-6}$.

Nous avons ensuite effectué des mesures sur des éprouvettes de calcaires polycristallins de différentes provenances. Dans chaque échantillon de calcaire ont été taillées au moins trois éprouvettes perpendiculaires *a*, *b*, *c*.

Parmi les résultats obtenus sont à noter principalement les valeurs des coefficients de dilatation suivantes :

Échantillon.	Température (°C).	Coefficients de dilatation α_a.	α_b.	α_c.
A	20-520	$12{,}04.10^{-6}$	$11{,}77.10^{-6}$	$11{,}09.10^{-6}$
B	»	15,93 »	10,86 »	9,09 »
C	»	41,07 »	13,12 »	14,84 »
D	»	9,48 »	9,94 »	10,00 »
E	»	10,28 »	10,62 »	14,91 »
F	»	8,75 »	10,52 »	16,81 »
G	130-550	18,1 »	24,00 »	32,00 »

A, Sources de la Loue (Doubs) : Séquanien.
B, Canaveilles (Pyrénées-Orientales) : Calcaire métamorphique.
C, Saint-Béat (Haute-Garonne) : Marbre métamorphique.
D, Clot des Adrets, région de Saint-Disdier-en-Dévoluy (Hautes-Alpes) : Tithonique.
E, Vallée du Guil (Hautes Alpes) : Calcaire en plaquettes, Crétacé supérieur.
F, Vallée du Guil (Hautes Alpes) : Marbre de Guillestre, Jurassique supérieur.
G, Montani (Sud Tyrol) : Marbre métamorphique.

N. B. — La limite d'erreur sur plusieurs mesures est inférieure à 1.10^{-6}.

D'autre part, nous avons taillé des éprouvettes dans des directions intermédiaires entre les directions orthogonales *a*, *b*, *c*. Pour le marbre de Guillestre par exemple, deux éprouvettes *d* et *e* taillées dans le plan *ac* distantes de 30° et faisant respectivement avec *a* et *c* un angle de 30°, et une éprouvette *f* taillée à 45° dans le plan *bc*, ont donné :

$$\alpha_d = 17.15.10^{-6}, \quad \alpha_e = 11.[illegible].10^{-6}, \quad \alpha_f = 15.66.10^{-6}.$$

Ces valeurs, en accord avec celles de α_a, α_b et α_c, montrent une variation régulière du coefficient de dilatation entre $8.75.10^{-6}$ et $17.15.10^{-6}$. Cela signifie qu'il y a de plus en plus de cristaux ayant leur axe optique parallèle à l'axe de dilatation de l'éprouvette au fur et à mesure que l'on s'approche de la direction *d*. Dans ce cas, la surface représentative des dilatations peut être assimilée à un ellipsoïde dont le grand axe serait parallèle à la direction de maximum de concentration des axes optiques. Mais il s'agit là d'une première et grossière approximation et nous n'enregistrons qu'un résultat statistique.

Les variations des coefficients de dilatation des roches calcaires, comme les diagrammes obtenus par la méthode optique préconisée par B. Sander, sont une image de l'orientation préférentielle des axes optiques des cristaux de calcite en fonction de la déformation.

Les roches telles que celles du Jura et du Dévoluy présentant une très faible variation de coefficient de dilatation, correspondent à des ensembles plissés mais qui n'ont pas subi de déformation au niveau du cristal. Ceci est en accord avec les hypothèses que les études structurologiques et tectoniques détaillées de ces régions avaient permis de poser ([illegible]), ([illegible]), à savoir l'absence de déformation intime des roches appartenant à des plissements par glissement de couverture (5), (6) sous l'action de la pesanteur.

En ce qui concerne les échantillons des Pyrénées et de la vallée du Guil, les écarts des coefficients de dilatation traduisent une déformation importante qui est en accord avec le style tectonique.

Dans le cas du marbre de Saint-Béat, un diagramme d'orientation d'axes optiques, à l'aide de la platine universelle, montre des maximums de concentration de ces axes, placés de façon symétrique par rapport au litage et dans la direction du plus grand coefficient de dilatation. Une étude analogue, effectuée pour le marbre de Montani qui ne présente aucune trace de litage, a donné des maximums de concentration d'axes optiques alignés parallèlement à la direction du plus grand coefficient de dilatation. Bien que les mesures optiques s'adressent à une centaine de cristaux et les mesures dilatométriques à un nombre de cristaux considérablement supérieur, cette coïncidence, en fonction de sa netteté, peut être considérée comme une vérification de la méthode. Des essais d'analyse structurale, au moyen des rayons X, effectués sur plusieurs de ces mêmes échantillons ont donné des résultats concordants qui seront précisés.

Les essais d'application de la dilatométrie à l'étude de la déformation des roches calcaires semblent pouvoir donner des résultats satisfaisants aussi bien pour les roches microcristallines que pour les roches macrocristallines. Pour ces dernières, elle a l'avantage d'être moins fastidieuse que la méthode optique et peut être plus précise en ce qui concerne l'ensemble de la roche. Pour les roches microcristallines, elle permet une appréciation de la déformation de la roche au niveau du cristal. Il semble donc qu'on puisse espérer établir, en liaison avec les géologues de terrain, une sorte d'étalonnage des déformations intimes des roches calcaires en fonction de leur mode de déformation et aider par là-même aux reconstitutions paléotectoniques.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) B. Sander, Verlag von Julius Springer, Wien, 1930.

(2) F. J. Turner, D. T. Griggs, R. H. Clark et R. H. Dixon, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 67, 1956, p. 1259.

(3) M. d'Albissin, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 8, 1958, p. 165.

(4) M. d'Albissin, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, (2), 2, 1959, p. 35.

(5) L. Glangeaud et M. d'Albissin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 8, 1958, p. 675.

(6) L. Glangeaud, *Soc. Géol. Belg.*, 73, 1949, p. 55 (excursion de 1947).

(Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Strasbourg et Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Réactions wegenériennes en Afrique du Nord?* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Afrique du Nord paraît être le siège de déformations tectoniques d'un type très particulier et ces déformations résulteraient, en définitive, d'un mouvement global d'une ampleur extraordinaire. Or, ces vues — qui éliminent certaines difficultés d'ordre paléogéographique — conduisent à reprendre un vieux concept wegenérien.

Dans un secteur fort simple de l'Est algérien, la région de l'Ouenza, le géologue peut observer de curieuses anomalies structurales, par exemple des charriages récents caractérisés par l'étroitesse de leur front. Les perturbations sont toutes localisées sur des axes nord-est — sud-ouest et, le long des mêmes axes, les fossés d'effondrement du Maghreb oriental — ou mieux, leurs accidents bordiers — sont tous décrochés et toujours dans le même sens. Il faut donc mettre en œuvre des poussées horizontales tardives. Or ces efforts rendent compte, avec la plus grande précision, de tous les faits aberrants et inexplicables constatés sur le terrain [1]. Le mécanisme obtient donc ses lettres de créance, mais son ampleur oblige à sortir du cadre régional. Et c'est là qu'apparaît vraiment une tectonique surprenante. Les grands accidents transversaux de L. Glangeaud, qui intéressent toute l'Afrique du Nord jusqu'au Maroc inclus, cisaillent tous les axes ou directrices de l'orogénie berbère. Et, chaque fois, il s'agit de décrochements d'origine profonde, impliquant des poussées dirigées vers le Sud-Ouest, ayant joué après le Miocène ou, du moins, après un certain moment de l'époque miocène [2].

L'assertion n'est encore appuyée que sur les cartes géologiques. Il est donc opportun d'évoquer ici quelques constatations récentes. Au voisinage du décrochement de l'Ouenza, du Trias plastique, d'abord mis en place par diapirisme, s'injecte latéralement entre certaines strates primitivement redressées de la série crétacée. Ces injections, réalisées du Nord-Est au Sud-Ouest, se développent sur des kilomètres de long. L'étude théorique du décrochement inféré près d'Alger fait apparaître une harmonie non fortuite entre la prévision géologique et les mesures gravimétriques. Cette étude fournit aussi une interprétation claire du secteur confus de Teniet el Haad et, par une cascade de conséquences, elle suggère une conjugaison plausible de données jusqu'à présent contradictoires en Grande Kabylie. Enfin, le séisme de Melouza s'est produit, au début de l'année, tout près du décrochement du djebel Choukchot.

Si l'on admet le bien-fondé des remarques précédentes, il faut admettre également leur signification d'ensemble. Puisque les divers décrochements sont parallèles entre eux et qu'ils ont le même sens, leurs amplitudes

doivent être additionnées. Les éléments cisaillés du bâti africain sont animés certes de mouvements relatifs assez faibles, mais leurs déplacements absolus vers le Sud-Ouest — par rapport à une base de référence choisie en Tunisie – sont d'autant plus importants qu'on se rapproche du domaine atlantique. C'est donc toute la configuration du pays qui a changé depuis le Miocène.

Évoquer une altération de traits géographiques ne suffit pas. Des chiffres s'imposent. Le Maghreb s'est déformé à la manière d'un jeu de cartes qu'on pousse sur une table et, si le point fixe est pris à Kairouan, Tanger s'est peut-être avancé de 250 ou 300 kilomètres en direction du Sud-Ouest.

Dans sa dernière leçon au Collège de France, P. Fallot s'étonnait de mon choix arbitraire concernant ce point fixe. Le Maroc était pour lui une base intangible, mais il entrevoyait la mobilité des régions tunisiennes. Cette inversion était possible grâce au caractère relatif de tout mouvement. Mais, si elle était dictée par une connaissance exceptionnelle des questions méditerranéennes, elle résultait peut être aussi d'un pressentiment.

Le Maroc et l'Espagne sont soudés à Gibraltar et tout déplacement du Nord-Ouest berbère doit avoir sa réplique au Nord du détroit. Or on ne trouve pas, en Espagne ou en France, les traces suffisantes de mouvements parallèles à ceux du bâti africain. Mais pourtant la « polarité » des accidents du Maghreb traduit un déploiement de forces en direction du Sud-Ouest et donc une migration effective du Maroc par rapport à l'Afrique.

Pour sortir du dilemme, il faut concevoir un mouvement global de la Berbérie vers le Nord, avec absence de contraintes cisaillantes à l'Est, c'est-à-dire en regard du vide laissé par la Méditerranée. Le freinage des zones marocaines à Tanger aurait ainsi déclenché, par réaction, les dislocations africaines obliques dont l'amplitude décroît précisément en direction de l'Est. Les forces actives en Afrique, orientées vers le Sud-Ouest, ne traduiraient qu'une opposition, assez locale en somme, à un déplacement difficile à saisir, mais probablement essentiel.

La progression tardive de l'Afrique vers le Nord semble réduire, ou même éliminer, certaines difficultés paléogéographiques. Voici deux exemples.

Les chaînes tertiaires du Maroc et de l'Espagne méridionale comportent de nombreux charriages en provenance, chaque fois, de régions « internes », occupées aujourd'hui par la mer. Or le bassin méditerranéen actuel, de Gibraltar à Carthagène, paraît trop étroit pour avoir contenu les séries maintenant déplacées. Quelles que soient les hypothèses échafaudées pour expliquer les orogénies de type alpin, un rapprochement tardif de l'Afrique et de l'Europe facilite les reconstitutions du passé.

P. Fallot a dressé, en 1958-1959, des cartes de faciès marins englobant l'Italie et l'Afrique du Nord. Il y a presque toujours, entre la Sicile et l'Italie, une coupure lithologique étrange. Le fait est particulièrement frappant au Permien et au Sénonien. La Sicile a un caractère africain et,

d'autre part, elle est raccordée à la Tunisie par une zone de hauts-fonds. Est-il inconsidéré de penser que l'île — les monts Péloritains mis à part? — s'est déplacée vers le Nord en même temps que le Maghreb oriental?

Les décrochements de l'Afrique du Nord cessent en Tunisie. A l'Est d'une zone de perturbations, marquée d'abord par la faille du Zaghouan puis, plus au Sud, par les chaînons sub-méridiens des régions de Kairouan ou de Sidi bou Zid, on ne discerne plus, sur les cartes, d'anomalies évoquant les accidents algéro-marocains. Il y a bien encore les fractures nord-ouest — sud-est reliant Gafsa aux environs de Medenine, mais, au-delà, l'Afrique paraît se stabiliser.

Faisons le point. La tectonique récente du Maghreb implique la progression de la Tunisie vers le Nord. Mais, si l'on excepte les failles de Medenine-Gafsa — dont les rejets horizontaux ne semblent pas considérables ([3]) —, la Tunisie orientale est solidement reliée au domaine égypto-libyen. Comme le bouclier africain lui-même ne paraît pas s'être déplacé vers le Nord par rapport à la Transjordanie, il aurait donc subi une légère rotation depuis le Miocène. On retrouverait ainsi, à partir d'observations de géologie structurale, certaines hypothèses de Wegener, entre autres l'ouverture récente de la Mer Rouge par écartement progressif de l'Afrique et de l'Asie. Ceci explique le titre de la Note — titre bien entendu interrogatif.

Parmi les causes des mouvements tectoniques, les migrations de blocs continentaux jouent peut-être un rôle important — mais dans certaines conditions. L'affrontement eurafricain de Gibraltar déterminerait ainsi, en Afrique du Nord ([4]), l'interférence de réactions wegenériennes et de déformations plus classiques. Il serait intéressant — et sûrement utile — de multiplier investigations et mesures. Les travaux de l'Année Géophysique Internationale ont ouvert une voie.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) G. DUBOURDIEU, *Publ. Serv. carte géol. Algérie*, nouv. série, Bull. n° 10, 1956 et n° 21, 1959.

([2]) G. DUBOURDIEU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799.

([3]) Il pourrait s'agir, là encore, d'un cisaillement dû au mouvement de la Tunisie vers le Nord. Mais, cette fois-ci, la résistance à vaincre serait au Nord-Est de la Berbérie et non plus au Nord-Ouest.

([4]) Le cas de l'Espagne mériterait un examen attentif.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France.*)

GÉOLOGIE. — *Rapports des massifs du Monte Vecchio, du Monte Besimauda et du Monte Marguareis, dans le secteur de Limone Piemonte (Alpes-Maritimes franco-italiennes).* Note (*) de M. **André Guillaume**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif du Monte Vecchio, sur la rive gauche du val Vermenagna, et le massif du Monte Marguareis, sur la rive droite, forment les hauteurs calcaires qui dominent le village de Limone Piemonte. Au Nord-Ouest de celui-ci, le torrent entame les couches du massif du Besimauda. Aux environs de Roccavione, la rivière pénètre ensuite dans la formation complexe des « schistes lustrés *sensu lato* » qui surmonte ici le Trias dolomitique fossilifère et micacé, qui a été étudié en détail par R. Malaroda, dans la région de Borgo-San-Dalmazzo ([1]).

Les levers que nous avons effectués dans cette région pendant l'été 1960 nous permettent d'en donner ici une esquisse structurale.

La présente Note a trait plus particulièrement aux rapports structuraux entre les massifs précédemment cités.

1. *Massif du Monte Vecchio et partie sud du massif du Besimauda.* — La série stratigraphique du massif du Monte Vecchio débute par la formation permienne appelée classiquement besimaudite, que S. Conti et G. Rovereto ont si minutieusement décrite dans leur ouvrage sur le Besimauda ([2]). La besimaudite est surmontée par des pélites rapportées au Permien supérieur. Celles-ci passent vers le haut à des quarzites grossiers à dragées roses, que nous rangeons cartographiquement avec les quartzites du Werfénien inférieur qui les surmontent. Nous rapportons au Werfénien supérieur les pélites rouges et vertes sus-jacentes, qui sont par endroits remplacées par des cargneules. Vient ensuite une épaisse formation de calcaires dolomitiques fossilifères. Cette formation nous paraît représenter le Trias moyen; les synclinaux qu'elle forme enserrent par endroits des dolomites saccharoïdes jaunâtres, passant à des calcschistes et à des cargneules. Nous rapportons ce dernier terrain au Carnien; il paraît être à sa place stratigraphique.

Quelques disharmonies et décollements au niveau des pélites du Permien supérieur et du Werfénien supérieur affectent cette série; mais dans l'ensemble, celle-ci est impliquée dans des plis de direction Nord-Ouest-Sud-Est, c'est-à-dire sensiblement parallèles à la direction du Val Vermenagna.

Les plis principaux sont, du Sud-Ouest au Nord-Est :

— la voûte anticlinale triasique de Monte Vecchio, encadrée par deux synclinaux très aigus dans le Trias moyen;

— l'anticlinal de Colletto di Cagera, qui fait affleurer du Permien supérieur;

— le synclinal plissé du Monte Murin qui enserre les terrains rapportés au Carnien.

La Vermenagna coule dans ce synclinal couché dont le flanc inverse est formé par les pélites du Permien supérieur, surmontées par la Besimaudite.

Ces plis sont particulièrement laminés et écrasés à l'Est de Limone Piemonte, où ils sont surmontés, en contact anormal, par une autre unité, celle du massif de Marguareis.

2. *Massif du Marguareis.* — La série stratigraphique du Marguareis a été décrite récemment en territoire français par A. Faure-Muret et P. Fallot [1]. En Italie, elle est comparable à celle décrite par ces auteurs. Notons toutefois que dans notre secteur, nous n'avons pas retrouvé le Néocomien à Ammonites entre le Jurassique et le Crétacé supérieur.

En territoire italien, le style tectonique propre à ce massif est identique à celui défini en France par P. Fallot et M. Lanteaume [2]. Cette unité se présente comme un énorme entablement affecté par des cassures en général verticales.

3. *Rapport entre les deux unités.* — Les bassins d'alimentation du Vallone Almellina et du Torrente Mirauda permettent d'étudier, à l'Est de Limone, les relations entre l'unité du Marguareis et celle du Monte Vecchio-Besimauda.

Dans le bassin du Vallone Almellina, le Permien du flanc inverse du synclinal du Murin est légèrement replissé, mais en général subvertical. Il est surmonté directement par les calcaires triaso-jurassiques faiblement ondulés qui forment l'ossature du massif du Marguareis. Le Werfénien est ici absent entre le Permien et le Trias calcaire et l'on ne trouve pas d'éléments permiens remaniés à la base de ce dernier.

La bésimaudite verticale de l'unité du Vecchio s'enfonce sous l'entablement calcaire du Marguareis. Sa direction est sensiblement Nord-Ouest-Sud-Est.

Dans la partie inférieure du bassin d'alimentation du Torrente Mirauda, elle réapparaît, toujours verticale sous la série du Marguareis. Mais ici, des quartzites horizontaux s'intercalent entre les deux séries.

Au petit col coté 2 080, situé au Sud de la Punta Colletto, on observe d'importants laminages et des écailles dans la série secondaire du Marguareis au contact avec le Permien.

Conclusions. — Dans le secteur situé à l'Est de Limone Piemonte, les terrains appartenant à l'unité du Marguareis reposent en indépendance tectonique complète sur l'ensemble formé par la partie Sud du massif du Bésimauda et le massif du Monte Vecchio.

Le contact anormal est souligné par d'importants laminages et des écaillages à la base de l'unité du Marguareis; il est aussi marqué par un intense écrasement des plis du massif du Vecchio.

Il serait toutefois prématuré de parler ici de contact anormal majeur entre ces deux unités sans que des levers détaillés nous fassent connaître la structure de la partie Sud-Ouest du Marguareis et les rapports structuraux de la partie Sud de ce massif avec d'autres unités telles que celle du Monte Mongioie et celle du Monte Antoroto. Notons toutefois que les travaux de P. Fallot et M. Lanteaume (5) dans ce secteur ont mis en évidence des dislocations importantes au contact entre le Permien et le Sédimentaire. D'autre part, si l'on se réfère aux travaux de S. Conti (6), cette région n'est pas sans rappeler en certains points le secteur que nous venons de décrire.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. Malaroda, *Mem. Ist. Geol. Miner. Univ. Padova*, 20, 1957.

(2) S. Conti et G. Rovereto, *Lincei Mem. Sc. Fis.*, 8e série, 3, 1951, sez. II, 3.

(3) A. Faure-Muret et P. Fallot, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. Coll. Camp.*, 1953, 52, no 241, 1954, p. 283-319.

(4) P. Fallot et M. Lanteaume, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. Coll. Camp.*, 1954, 53, no 246, B, p. 45-75.

(5) M. Lanteaume, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 651-674.

(6) S. Conti, *Mem. Ac. Naz. Lincei*, 8e série, 1, fasc. 4.

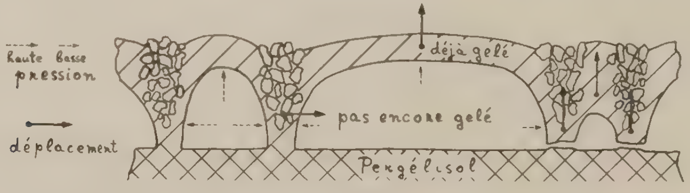
(*Laboratoire de Géographie Physique et Géologie Dynamique de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur une explication de la régularité dans des sols polygonaux.* Note (*) de M. **Karl Philberth**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La formation des sols polygonaux dépend, d'après la théorie exposée ici, de *deux* processus fondamentaux, le premier forme des îlots irréguliers de matériel fin, le suivant détermine la régularité des polygones. Ce deuxième processus s'explique par les différences de pression hydrostatique dans la matière imbibée, qui est encastrée un moment dans les parties gelées du sol.

1. Dans les régions polaires et dans de nombreux massifs montagneux, on connaît depuis longtemps les sols dits polygonaux. Ce sont des aires de matériaux fins, divisées en polygones par des bandes de pierres, ou bien par des fissures, si le matériel dans son ensemble est uniquement composé de grains fins. Cette disposition consiste généralement en hexagones et se présente parfois avec une régularité étonnante. On trouvera dans les publications bien connues de M. A. Cailleux ([1]) des considérations variées et détaillées sur les sols polygonaux et striés.

Les différentes théories qui en expliquent la formation ne nous semblent pas rendre compte de l'ensemble du problème. A la « théorie de convection ([2]), ([3]) », on doit objecter que les forces dues aux différences de poids



Coupe verticale schématique : processus de régularisation.

spécifique de l'eau sont trop insignifiantes pour déplacer des pierres de grosse taille ([4]), ([5]). Il est certain que les fissures de dessiccation se rattachent souvent à cette formation; mais le tracé rectiligne des fissures et la forme bombée des polygones suffisent pour montrer que les vrais sols polygonaux ne sont pas simplement dus à des fissures de dessiccation. La théorie de M. Matschinski ([6]) ne prétend expliquer que le fait de l'hexagonalité, mais non pas la régularité. Dans la deuxième partie de sa publication, M. Matschinski indique que la superposition des tensions pendant la formation des fissures donne une explication plausible de cette régularité, si l'ensemble du matériel est homogène. Mais il n'insiste pas sur cette explication de la régularité dans le cas d'hétérogénéité, cas où l'on doit chercher les forces suffisantes pour déplacer des pierres pesant parfois plusieurs centaines de kilogrammes et pour les répartir en un système hexagonal de grande régularité. L'explication de l'origine de cette régularité par les autres théories émises jusqu'aujourd'hui est encore moins convaincante. On a par exemple

évoqué l'élévation ou le déplacement ([7]) du matériel fin par la formation des lentilles de glace ou de « kammeis » ([8]); la fonte inégale d'une couche de glace sous les polygones ([9]); la décomposition progressive allant du centre vers les lisières ([10]); la concentration ionique etc. Mais la plupart de tout ceci est loin d'assurer la présence des forces suffisantes pour le but en question.

2. Il semble qu'on puisse proposer la théorie suivante. Il faut d'abord distinguer deux processus. Le processus initial est à l'origine de la formation des ilots de matériel fin, partagés par des bandes de pierres ou par des fissures; mais cet ensemble est encore fort irrégulier. Ce processus s'effectue probablement d'une des manières citées ci-dessus. Le deuxième processus, processus de régularisation, commence au moment où le processus initial est assez avancé. Dans ce qui suit, nous décrirons le déroulement du second, en supposant, pour plus de clarté, que le premier est déjà achevé.

Considérons donc un sol polygonal très irrégulier avec des aires de répartition très inégales et des limites curvilignes. Admettons que ce sol polygonal soit totalement imbibé d'eau, qu'il ne soit pas encore gelé et qu'il repose sur un sous-sol gelé (pergélisol) — ou tout autre sous-sol imperméable à une température voisine de 0° C.

Quand la température de l'air devient inférieure à 0° C, le gel ne pénètre que très lentement dans le matériel fin imbibé, parce que la chaleur de fusion de l'eau libérée au moment du gel est très élevée. Dans les bandes de pierres et dans les fissures, le gel pénètre beaucoup plus vite parce que la teneur en eau est minimale et que le vent froid pénètre dans des espaces entre les pierres et dans les fissures du sol. [Cette différence entre vitesses de pénétration n'est point une hypothèse fortuite, elle a été mesurée par M. Rydquist ([11])]. A ce moment, tandis que le gel a relativement peu progresse dans les parties imprégnées (les futurs polygones), l'isotherme 0° C a déjà atteint le pergélisol dans les espaces interpolygonaux. Le gel pénètre alors en direction latérale, à partir des lisières, à l'intérieur des polygones. Ainsi la matière constituant l'intérieur des polygones est entièrement enfermée : de tous côtés on ne trouve qu'une sorte de cuirasse gelée. C'est pourquoi la progression du gel vers l'intérieur des polygones — provoquant une dilatation — est à l'origine d'une pression hydrostatique.

Celle-ci cherche une issue principalement vers le haut, en soulevant la couche supérieure. Dans les petits polygones (c'est-à-dire ceux dont le diamètre moyen égale approximativement la distance entre surface et pergélisol) se produit une haute pression, car, d'une part, la vitesse de dilatation est particulièrement grande par rapport à la superficie supérieure et, d'autre part, la couche supérieure glacée, étant bombée, cède à peine. Dans les grands polygones, la couche supérieure étant presque plate, se soulève légèrement; il s'ensuit qu'ici seule une pression minime peut se produire.

La pression hydrostatique à l'intérieur des polygones cause une poussée bilatérale vers les lisières et contraint celles-ci à devenir rectilignes. Comme

la pression est plus élevée dans les petits polygones, les lisières entre petits et grands polygones sont déplacées vers ces derniers ; ainsi les petits peuvent s'accroître aux dépens des grands. Au cours de ce processus, le matériel des grands polygones est poussé vers le haut, où l'érosion extérieure le repousse vers les lisières. Les polygones trop petits produisent à leur partie supérieure un bouchon si rigide que celui-ci se soulève en même temps que les lisières attenantes. De cette manière, ces lisières se détachent du pergélisol et les polygones trop petits se détruisent et disparaissent peu à peu.

3. Ce processus explique donc d'une façon très simple la régularisation des lisières, le système géométrique des polygones, la disparition des polygones très petits, la croissance des petits polygones et la diminution des grands. On peut appliquer les mêmes considérations aux sols striés.

La distinction proposée entre les deux processus fondamentaux décrits est en accord avec l'observation suivante : les structures très irrégulières, qui rappellent un stade préliminaire des sols polygonaux, sont assez répandues (parce que le processus « initial » est plus fréquent) tandis que les régions caractérisées par des sols polygonaux réguliers sont beaucoup plus limitées (en général aux régions à pergélisol). A l'appui du processus de régularisation exposé ci-dessus, il faut encore souligner qu'il explique d'abord les forces considérables qui transportent des pierres, même très lourdes, et ensuite l'aspect gonflé des polygones actuels. Il peut également expliquer pourquoi le rapport entre le diamètre des polygones et la distance entre la surface et le pergélisol est très souvent voisin de 1,5 à 2,2 (4), (3).

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. Cailleux et G. Taylor, *Cryopédologie. Exp. pol. fr.*, n° 4, 1954.

(2) H. Bénard, *Rev. gén. Sc.*, t. 11, 1900, p. 1261.

(3) V. Romanovsky, *Rev. Géogr. phys., géol. dyn.*, 1939, p. 316.

(4) H. Mortensen, *Centralbl. Min.*, etc., B, 1932, p. 417,

(5) H. Mortensen, *Ibid.*, 1934, p. 45.

(6) M. Matschinski, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, t. 2, 1952.

(7) H. Poser, *Centralbl. Min.*, etc., B, 1934, p. 39.

(8) C. Troll, *Géol. Rundsch.*, 34, 1944, p. 545.

(9) A. Corte, *U. S. Army snow, ice... research*, Res. Report 55, July 1959.

(10) F. Nansen, Spitzbergen, 1 vol. in-8, chap. VIII, Leipzig, 1921.

(11) F. Rydquist, *Meddl. f. Geogr. Inst. Stockholms Högsk*, n° 125, 1960.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur l'attribution paléogéographique de la nappe moyenne des klippes de Savoie.* Note de M. **Daniel Dondey**, transmise par M. Léon Moret.

La nappe préalpine moyenne de Sulens et des Annes a été, en 1954, rattachée au domaine subbriançonnais de Piolit-Encombre, par L. Moret [1] qui la considérait comme la succession stratigraphique normale vers le haut de la nappe supérieure, essentiellement triasico-liasique. La tectonique aurait ultérieurement inversé l'ordre de dépôt. Seule la nappe supérieure a, jusqu'à présent, retenu l'attention des géologues sans que l'unanimité ne se réalise autour de son attribution paléogéographique reportée à l'ultra-helvétique avec M. Lugeon [2] et J. Ricour [3] ou maintenue au Subbriançonnais avec L. Moret [1] et R. Trumpy [4].

Nous n'envisagerons ici que le complexe jurassico-crétacé de la nappe moyenne. L'interprétation paléogéographique et tectonique des couches rouges, d'âge crétacé supérieur, connues dans les Annes, demeure en effet douteuse.

Cette série débute par des calcaires sombres d'âge indéterminé, peut-être argovien, et se poursuit par des calcaires clairs, à zones siliceuses, sublithographiques, riches en Radiolaires et en quartz et feldspaths authigènes. Aucune Ammonite n'y a jamais été récoltée; leur existence passée est cependant affirmée par la présence de rares *Aptychus*. La finesse de la pâte calcaire, ainsi que la présence d'abondantes faunes de Calpionelles, grâce auxquelles le Tithonique supérieur et le Berriasien ont pu être délimités, rapproche cet ensemble du Malm ultra-helvétique et l'on peut présumer qu'il s'est déposé dans des conditions voisines, en milieu marin probablement profond. Ajoutons pour compléter la description du faciès fondamental, que se rencontre à Sulens et aux Annes, dans des couches d'affinités portlandiennes, un niveau buriné, à nodules phosphatés verts, remplacés parfois par des développements ferrugineux qu'on peut assimiler à un hard-ground.

La nature pélagique originelle de cette série est troublée par de très fréquentes intercalations récifales ou détritiques représentées vers le bas par des microconglomérats dolomitiques et calcaires auxquels se mêlent des niveaux oolithiques à Milioles et fragments de tests d'Échinodermes. Vers le haut, apparaissent en outre des quartz et des feldspaths détritiques de plus en plus nombreux. A la limite Tithonique supérieur-Berriasien se rencontrent enfin plusieurs niveaux de microconglomérats polygéniques caractérisés par la présence remarquable, à côté de gros éléments calcaires, de galets de quartzites métamorphiques, de leptynite et de granite dont la taille peut exceptionnellement approcher 1 cm. Il s'y ajoute en outre un unique microgalet de rhyolite.

La récurrence insolite de ces formations littorales, l'apparition brusque et l'alignement des niveaux oolithiques, ainsi que la fréquente disposition en graded-bedding des microconglomérats, permettent d'attribuer leur présence à l'intrusion répétée de courants de turbidité.

Toute discussion sur l'attribution paléogéographique de cette nappe devra tenir compte de ces diverses observations. La parenté lithologique fondamentale avec le complexe ultra-helvétique pourrait être confirmée, quel que soit le danger de telles corrélations, par la présence dans ce dernier, d'un fond remanié au Tithonique supérieur, surmonté par des niveaux oolithiques et faiblement détritiques dans des positions stratigraphiques voisines. La nappe moyenne se distingue au contraire des nappes ultra-helvétiques, par rapport auxquelles elle occupait une position interne, par la preuve qu'on peut trouver, avec les éléments des courants de turbidité, qu'au Jurassique supérieur et à la base du Néocomien, existaient, dans son voisinage, des régions littorales tardivement soulignées par l'émersion de terres où affleuraient des éléments du socle ou de sa couverture permo-houillère.

Il semble dès lors difficile de la rattacher avec L. Moret à l'unité de la Grande-Moendaz, le décapage de la série sédimentaire n'étant jamais descendu aussi bas lors du fonctionnement des cordillères subbriançonnaises.

Sa position très interne interdit par ailleurs de rechercher aux abords du géanticlinal helvétique la source possible de son matériel détritique.

Il convient de préciser en outre qu'elle se singularise par le dépôt, au Lutétien, des puissants et très grossiers conglomérats du Bouchet, alors qu'à la même époque, les nappes ultra-helvétiques sous-jacentes sont caractérisées par l'accumulation de microbrèches à fragments de *Lithothamnium*.

Nous ne pouvons conclure qu'en présentant des hypothèses de travail dont il convient de remarquer la relative gratuité.

On peut supposer que les îlots cristallins qui ont fourni le matériau des courants de boue étaient les équivalents de l'actuel mont Chétif. Mais rien ne prouve que celui-ci soit demeuré à nu si tard, et en outre, sa position externe entre les domaines helvétique et ultra-helvétique, en rend l'intervention douteuse.

Peut-on au contraire rapprocher le domaine de sédimentation de cette nappe de celui de la zone de Ferret, d'affinités subbriançonnaises : nos études ultérieures s'efforceront de le vérifier. R. Trumpy a en effet attribué à titre d'hypothèse, un âge éocrétacé à la série inférieure des schistes de Ferret représentés par l'alternance très uniforme de grès calcifères séricíteux, auxquels se mêlent de rares lits de microconglomérats polygéniques, et que surmonte une épaisse série de calcschistes.

Il semble que ce soit, dans l'état actuel de nos connaissances, l'hypothèse la moins invraisemblable.

(1) L. Moret, *T. L. G. G.*, 31, 1954, p. 203-241.
(2) M. Lugeon, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 16, 1946, p. 485-489.
(3) J. Ricour et G. Lienhardt, *B. S. C. G. G*, 52, no 241, 1954, p. 213-223.
(4) R. Trumpy, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 5, 1955, p. 217-231.
(5) M. Gignoux et L. Moret, *Géologie stratigraphique*, 5e éd., 1960, p. 732.
(6) R. Trumpy, *Ecl. géol. helv.*, 47, no 2, 1954, p. 315-359.

(*Laboratoire de Géologie et de Minéralogie,*
Faculté des Sciences, Grenoble.)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de coulées basiques sous-aquatiques dans le massif cristallin de la Dora-Maïra (Alpes piémontaises cottiennes).* Note de M. **Pierre Vialon**, transmise par M. Léon Moret.

La série cristallophyllienne du massif de Dora-Maïra, considéré jusqu'alors comme l'un des « massifs cristallins internes », antéhouiller, des Alpes penniques, est constituée, au moins dans sa partie méridionale, par des roches d'origine détritique, métamorphisées dans une zone de profondeur moyenne. Cette série comporte, en outre, de fréquents niveaux amphiboliques, généralement de faible extension.

La carte géologique italienne au 1/100 000e (1), représente ces formations en prasinites et amphibolites indifférenciées. Au court d'un travail récent, il nous a été possible de définir certaines de ces roches vertes comme d'anciennes coulées sous-marines plus ou moins métamorphisées. En effet, la transformation subie n'a pas été suffisante pour oblitérer totalement des textures en coussins (pillow-lavas).

Ces coulées en coussins sont particulièrement remarquables au Nord de Bobbio-Pellice, dans les gorges d'un affluent du Pellice : Le Subiasco. (Carte au 1/25 000e Bobbio-Pellice; $x = 5\ 188$, $y = 6\ 545$). Là, le massif amphibolique, au cœur de la série quartzitique et gneissique, est d'étendue limitée mais présente plusieurs faciès intéressants. Les « pillows lavas », en particulier, se présentent de deux façons :

— soit en coussins intercalés dans la série détritique;

— soit en coussins inclus dans la zone volcanique proprement dite.

Cette zone volcanique principale est constituée par un amas confus et replié sur lui-même, où alternent des amphibolites massives à grenat, des amphibolites en coussins et de faibles intercalations détritiques à faciès pyroclastique, ou localement conglomératique, métamorphique.

Les coussins de cette formation, ellipsoïdes dont la grande dimension ne dépasse pas 0,50 m, apparaissent en brusques amas au sein des amphibolites massives. La matrice entre coussins est généralement extrêmement réduite et les coussins se moulent les uns sur les autres. La structure concentrique n'en est pas moins nette, et il est possible, en un point, de constater que les pédoncules des coussins indiquent un renversement de la série.

Pour chaque coussin, l'enveloppe régulière, d'une épaisseur moyenne de 10 cm, a un aspect de prasinite rubannée. Les lits de ferromagnésiens paraissent constitués par un feutrage mal orienté de chlorite et d'amphibole, les lits clairs par de l'albite et des épidotes. L'étude microscopique confirme ce point de vue, et montre des aiguilles de hornblende et des lamelles de chlorite (pennine et clinochlore), enchevêtrées et mêlées à de la zoïsite. Les grenats, légèrement biréfringents, sont nombreux. En quantité très subor-

donnée, existent de petits nids phylliteux, formés d'un mélange de lamelles très fraîches de phengite et de biotite verte. Tous ces composants sont repris par une albitisation importante qui intervient en engluant tous les minéraux anciens dans ses plages amiboïdes.

Le passage entre cette enveloppe prasinitique et le cœur du coussin est parfaitement progressif. A l'œil nu, ce noyau apparaît beaucoup plus massif, et aucune structure n'est visible. Le microscope permet de voir que depuis la croûte externe les aiguilles d'amphibole diminuent en taille et en nombre, et que le grain est d'une façon générale extrêmement fin et porphyroblastique. Il s'agit d'une « pâte » dont le fond est riche en granules d'épidote, en chlorite et en amas de fins cristaux de sphène et de leucoxène. Cette « pâte » semble représenter l'ancien verre volcanique, dans lequel se détachent quelques cristaux automorphes mais de taille réduite : hornblende, phengite, zoïsite et grenat calcique auréolé de fine épidote. Il est important de souligner l'absence presque totale d'albite nouvelle et de phyllite du type biotite verte dans ces noyaux de « pillows lavas », contrairement à ce qu'on a rencontré dans l'écorce des coussins. Enfin, il est parfois possible de discerner la persistance occasionnelle d'une structure intersertale de microlites plagioclasiques, réduits à l'état de fantômes par les phyllites et les épidotes.

Les formations pyroclastiques localement intercalées dans ces laves, sont des roches à l'aspect quartzitique, à traînées ou nodules verdâtres mal définis, à petits ocelles de quartz. Le quartz et l'albite forment de belles recristallisations dans une matrice claire englobant les masses épidotiques et chloriteuses où la phengite et la biotite verte sont des nouveaux venus importants et bien cristallisés.

Quant aux coussins épars dans les zones essentiellement détritiques, leur étude permet de conclure à leur parfaite identité avec les précédents. On doit cependant noter que le métamorphisme y semble plus accentué, surtout dans le cœur des pillows. En effet, les recristallisations de phengite et de hornblende y sont plus poussées que précédemment. On peut penser que ces coussins isolés de la masse volcanique principale, en sont des éléments détachés par simple gravité dans les sédiments environnants.

La découverte de coulées de laves sous-aquatiques, nettement définies par la présence de coussins, parfaitement interstratifiées dans la série détritique et métamorphique de Dora-Maïra, la présence de minéraux traduisant un métamorphisme unique et d'intensité moyenne à faible, apportent une nouvelle série d'arguments en faveur de l'hypothèse déjà émise tendant à attribuer un âge permo-houiller à une grande partie du massif de Dora-Maïra [2].

Nous avons là, en effet, un élément de convergence supplémentaire avec des séries permo-carbonifères déjà lithologiquement très comparables. En effet, les formations détritiques de Vanoise, paraissant être les homologues

de celles de Dora-Maïra, montrent des épanchements volcaniques intercalés dans la série (3).

Dans les schistes de Casanna du Val de Bagnes, ce sont même des « pillows lavas » qui ont été découverts dans les sédiments détritiques (4). Il semble donc bien que ces zones réputées permo-houillères aient été le siège d'un volcanisme relativement intense, émettant des coulées dans des bassins de sédimentation détritique.

Nous pourrions donc en Dora-Maïra nous trouver également en présence de ce que F. Ellenberger nomme « le deuxième cycle des roches vertes penniques », ici géographiquement très proche du troisième, celui du massif amphibolique du mont Viso.

(1) *Carte géologique d'Italie au* 1/100 000e, n° 67.

(2) P. Vialon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1886.

(3) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Thèse*), *Mém. Carte géol. de France*, 1958.

(4) J. P. Schaer, *Géologie de la partie septentrionale de l'éventail de Bagnes* (*Thèse*), Université de Neuchâtel, 1960.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Les chaînons calcaires du Nord-Est sicilien. Comparaisons avec la Chaîne calcaire d'Algérie.* Note (*) de M. **André Caire** présentée par M. Jacques Bourcart.

Les chaînons calcaires du Nord-Est sicilien présentent des orientations variées. A l'Ouest de la région de Taormina, ils s'alignent dans une direction sensiblement Est-Ouest. Au Nord de Taormina, plusieurs bandes s'alignent du Sud au Nord. On observe, en outre, des écailles perdues en plein pays métamorphique (région de Novara). Cette dispersion paraît explicable, en grande partie, par des phénomènes de décollement et de glissement. Il semble que le socle cristallin, en s'écaillant et se soulevant, ait raccourci sa surface, et provoqué le décollement de la couverture, enveloppe semi-rigide où dominent les calcaires du Secondaire et de l'Éocène. Ce décollement s'est parfois opéré au sein de micaschistes qui recélaient des niveaux plastiques. L'un de ces niveaux de clivage apparaît au Nord de Taormina, où plusieurs bandes calcaires sont liées à des semelles de micaschistes qui présentent des épaisseurs à peu près identiques. Ailleurs, les calcaires se sont déplacés sur un terrain lubrifiant très analogue au complexe triasique du Tell algérien.

En outre, des disharmonies apparaissent dans certaines écailles, au niveau de la scaglia, et de nombreuses complications locales résultent de mouvements contemporains ou postérieurs au glissement : certaines lames calcaires présentent des plongements aberrants qui ont pu faire penser à des écaillages dirigés en sens inverse du déplacement réel.

En Algérie, on trouve dans la Chaîne calcaire l'équivalent des chaînons calcaires péloritains ([1]), ([2]), ([3]). Cette équivalence est paléogéographiquement certaine. Du Secondaire à l'Éocène, les monts péloritains et les massifs kabyles étaient en effet réunis au sein du grand domaine rifo-calabrais. Ce domaine, dont les tronçons s'alignent aujourd'hui sur une distance de plus de 2 000 km, correspond au « bourrelet marginal » du continent africain, zone de hauts fonds entre le sillon tellien, au Sud, et la fosse des Flyschs internes, au Nord ([4]), ([5]), ([6]). Des calcaires s'y déposent, surtout au Lias et au Lutétien, qui, par leur rigidité, imposeront un style tectonique cassant.

La Chaîne calcaire d'Algérie est moulée sur le bord externe des massifs kabyles. En l'absence de niveau plastique, elle est restée solidaire des schistes cristallins sous-jacents ([1]), ([7]). Sur ces deux points, elle s'oppose donc aux chaînons calcaires des monts péloritains.

En ce qui concerne l'évolution tectonique tertiaire, on sait que la première période orogénique se déroule, dans tout le domaine rifo-calabrais, entre le Lutétien supérieur et le Miocène post-nappes. Quant à la phase responsable des grands mouvements tangentiels, elle se situe au voisi-

nage de la limite Oligocène-Miocène. Elle est précédée, accompagnée ou suivie, suivant les points, de dépôts qui s'intègrent dans un complexe aux limites chronologiques imprécises. Ce complexe comprend du Miocène inférieur en Sicile, et je l'ai nommé Oligo-Miocène ([6]).

Pour ce qui est des phénomènes tectoniques, il faut distinguer trois catégories d'actions : la formation des nappes de socle et des écailles de couverture liées au socle; le glissement d'une couverture qui s'est désolidarisée du socle sous-jacent et le déplacement des Flyschs d'origine interne.

Dans les monts péloritains, l'écaillage de la couverture a dû se produire avant le dépôt du complexe oligo-miocène, car ce dernier n'est pas engagé dans les imbrications. Toutefois, certains paquets d'écailles entrent en contact anormal avec le complexe. Le glissement généralisé des écailles semble donc postérieur (ou contemporain) au dépôt de ce complexe oligo-miocène. En Afrique du Nord, le même complexe est généralement impliqué dans les écailles de la Chaîne calcaire (exemple : Djurdjura). Il semblerait ainsi qu'on puisse distinguer deux phases, ou sous-phases : la première, peu accentuée dans le Djurdjura, aurait provoqué l'écaillage de la couverture dans les monts péloritains; la seconde correspondrait à l'écaillage paroxysmal du Djurdjura et au glissement des écailles péloritaines. Cependant, l'écaillage proprement dit peut être de même âge en tous les points du domaine rifo-calabrais : puisqu'il est daté par rapport au complexe oligo-miocène, il suffit en effet d'admettre que ce complexe n'a pas commencé à se déposer partout au même moment. Ainsi l'Oligo-Miocène aurait-il pu commencer et s'achever plus tard en Sicile qu'en Algérie.

La question vient alors de savoir si ce complexe peut être daté, et si les phénomènes de remaniement ne risquent pas de fausser les estimations d'âge fondées sur la microfaune. A ce propos, il faut noter que les matériaux du complexe oligo-miocène proviennent essentiellement de la fosse des Flyschs internes. En Afrique du Nord, on admet que ces Flyschs se sont déplacés sous forme de nappes de glissement, alors qu'en Sicile, divers auteurs interprètent ces déplacements en faisant appel aux phénomènes de resédimentation. Cependant, il faut bien voir que la resédimentation à l'état de produits détritiques fins, le déplacement de petites klippes sédimentaires, de lambeaux exotiques, de lames et de nappes de glissement, font partie d'un même ensemble. Il s'agit dans tous les cas de migrations latérales, les limites étant incertaines entre phénomènes sédimentaires et tectoniques.

Pour rester dans le domaine de la tectonique, on peut dire qu'à l'échelle du domaine rifo-calabrais, plusieurs phénomènes semblent avoir été déclenchés successivement : écaillage du socle et de la couverture solidaire, décollement local de la couverture. Suivant les régions, ces phénomènes ont pu se prolonger, ou reprendre, lors de la période de sédimentation et de glissement des Flyschs. Actuellement, on peut dire que tous ces phéno-

mènes sont enfermés dans les limites de l'Oligo-Miocène, d'autant que ces limites sont encore indécises. Si l'on fait abstraction des particularités locales, l'unité de plan et d'évolution reste donc évidente entre les divers tronçons du domaine rifo-calabrais.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 27, 1926, p. 47-60, et (6), 1, 1951, p. 735-762.

(2) G. Castany, *Ann. Mines et Géol.*, Tunis, n° 16, 1956.

(3) E. Beneo, *Bol. Serv. geol. Ital.*, 72, n° 1, 1950, p. 9-16, et 73, n° 2, 1951, p. 409-438; *Atti VII Conv. naz. Petrol.*, Taormina, 1, 1952, p. 347-351.

(4) M. Durand Delga et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2364 et 2499; *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 22-25.

(5) A. Caire, G. Castany, L. Glangeaud et M. Mattauer, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, n° 8, 1959, p. 787-795.

(6) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1804.

(7) J. Flandrin, *XIXe Congr. géol. intern. Alger*, 1952, Mon. rég., 1re série, Algérie, n° 19

GÉOLOGIE ET THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Application de la théorie de l'Information aux sciences de la Terre : choix des méthodes.* Note (*) de M. **Claude Allègre**, présentée par M. Louis de Broglie.

La croûte terrestre, contient les informations concernant son histoire. L'extraction de ces informations, qui est le travail du géologue, doit obéir aux règles définies dans le cadre de la Théorie générale de l'information [1]. Mais les théorèmes généraux demandent à être adaptés aux problèmes particuliers de la Géologie. Dans ce cas, en effet, codes, mémoires et bruits nous sont naturellement imposés. Le géologue doit donc se limiter à choisir parmi les divers codes possibles, celui qui lui paraît le plus adapté à un problème donné; ce choix étant fait, il résoudra le problème par l'Algèbre de l'information, critiquera et fixera le degré de validité de ses résultats.

Mais, dans une seconde phase, il n'oubliera pas que, si un phénomène est un bruit gênant la transmission de l'information pour un problème donné, il est lui-même un message qu'il est intéressant de connaître. Il ne pourra donc se contenter de la connaissance aléatoire du « bruit ». Il essaiera, toutes les fois que cela sera possible, de transformer ce bruit en une perturbation, c'est-à-dire de le déterminer.

Choix des méthodes. — La nature nous offre divers codes permettant la transmission de l'information : code paléontologique, code pétrographique, code géochimique, code tectonique, etc. Les « bruits » géologiques perturbent de manière différente les divers codes. Finalement il s'agit de choisir le système « code-voie » qui, pour un problème donné, transmet le maximum d'informations.

Problème du codage proprement dit. — On appelle « capacité d'information d'un code » la quantité $C = k \log V$. V, étant le nombre d'états distincts possibles du code, s'appelle la quantité de variété du code. Exemple : Soit un magma de composition chimique donnée. Supposons que sous l'influence de la pression, de la température et de la vitesse de refroidissement, il ne puisse donner que trois textures différentes, la capacité d'information du code texture sera $C = k \log 3$. Les possibilités de transmissions d'un message donné au moyen d'un code donné sont déterminées par les théorèmes de Shannon.

Lorsqu'un message contenant la quantité d'information I doit être codé au moyen d'un code de capacité C :

1. si $C \geq I$ la transmission est toujours possible;

2. si $C < I$ la transmission n'est possible qu'en tolérant, *a priori*, une certaine marge d'erreur.

Exemple : La dendrochronologie et la transmission de l'information chronologique en années d'une part, la Paléontologie stratigraphique et

la même information chronologique d'autre part, illustrent respectivement les cas nos 1 et 2. Le géologue devra toujours ramener le problème au cas no 1 en réduisant l'information qu'il désire connaître. Il le fait en quantifiant de manière plus large le message. Dans l'exemple précédent (cas no 2), il ne demandera plus une chronologie en années, mais en étages.

Problème des perturbations et des bruits. — On appelle « bruit » tout phénomène aléatoire qui gêne la transmission de l'information. On réservera le nom de « perturbation » aux phénomènes déterminés et connus qui ont le même rôle. En soulignant que le but de l'étude du « bruit » est sa transformation en perturbation, nous nous contenterons ici de l'étude du trouble que produit le « bruit » dans la transmission de l'information. Les relations de Carnot-Brillouin lient l'entropie du système physique, support de l'information, à la quantité totale d'information contenue dans celui-ci. Ces relations permettent en Géologie d'utiliser la formule de Tuller-Shannon, comme formule idéale limite dans l'évaluation de la capacité de transmission d'un ensemble de roches. Celle-ci, rappelons-le, établit que $C' \max = K' \log [1 + (P/N)]$, P étant la puissance du signal, N étant la puissance du « bruit ». Toutefois, en Géologie, nous devons nous occuper généralement de l'influence des divers « bruits » géologiques (érosion, métamorphisme, migrations diverses, etc.) sur les systèmes d'informations à « adresse déterminée ». Exemple : Influence du métamorphisme sur le code strato-paléontologique. Il nous faut donc trouver une mesure du « bruit » pour ces problèmes particuliers. Généralisant la formule de Tuller-Shannon nous proposons de mesurer l'influence du bruit sur un code déterminé par la relation

$$C = K' \log\left(1 + \frac{1\,V^s}{V^b}\right),$$

V^s étant la quantité de variété du code;
V^b étant la modification de la quantité de variété due au bruit.

Mais il nous semble que pour la géologie une formule globale de transmission du système code-voie était souhaitable. Nous proposons donc de mesurer cette capacité totale par l'expression

$$C = k \operatorname{Log} V_c F_b,$$

V_c étant la quantité de variété du code, F_b étant le « facteur de bruit » défini par le rapport $(V_c - V_b)/V_c = F_b$, V_b étant la diminution de variété due au bruit.

Si le bruit est absent, $V_b = 0$, $F_b = 1$. Si le bruit est tel que la quantité de variété finale est 1, aucune transmission d'information n'est possible, $V_b = V_c$ et $F_b = 0$. Exemple : Le métamorphisme détruit les fossiles $C = 0$. Nous aurons donc à déterminer pour chaque code les V_b correspondant aux divers bruits. Ce sera l'un des objets des études sur le métamorphisme, l'érosion, etc.

Extraction de l'information. — Les relations de Carnot-Brillouin disent aussi qu'un système physique ne nous livre une partie de l'information qu'il contient qu'au prix d'une certaine dépense.

Deux considérations sont importantes dans ce sens : 1° le rendement informationnel d'une méthode d'étude (rapport entre la quantité d'information fournie et le « coût » de cette méthode ; 2° le fait que l'extraction de l'information perturbe le système physique, donc introduit une perte d'information. Cette perte est inversement proportionnelle à la différence énergétique entre le système transmetteur et le système récepteur. Nous devons donc nous placer de manière à avoir le minimum de pertes. Exemple : Le fait de casser des roches constituant une montagne, pour l'étudier, perturbe très peu l'information contenue dans celle-ci ; par contre, pour faire des mesures de géologie nucléaire nous devons, afin de ne pas perturber l'information qui est contenue dans les noyaux, nous placer (grâce à un appareil approprié) à leur niveau énergétique. Ceci ne sera obtenu que grâce à une augmentation du coût et un abaissement du rendement informationnel. Outre son intérêt théorique certain, ces derniers points conditionnent fortement le choix et la validité des méthodes (en géologie appliquée et économique notamment).

Conclusion. — Nous voyons donc que, grâce à la théorie de l'information, un choix judicieux de méthode est possible *a priori* au sujet d'un problème donné. Il est guidé par deux choses : *a.* la définition de l'information qu'on veut obtenir (adresse et quantification) ; *b.* l'étude des capacités et des rendements.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) L. Brillouin, *La Science et la théorie de l'information*, Masson, Paris, 1959 ; Shannon et Weaver, *The mathematical theory of communication*, University of Illinois press ; Woodward, *Probabilités, analyses fréquentielles, information, Théorie du radar*, Eyrolles, Paris ; A. M. Yaglom et I. M. Yaglom, *Probabilités et Information*, Dunod, Paris.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

SÉISMO-GÉOLOGIE. — *Les variations du bruit de fond séismique dans le bassin parisien.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Carron** et **Philippe Nozières**, présentée par M. Francis Perrin.

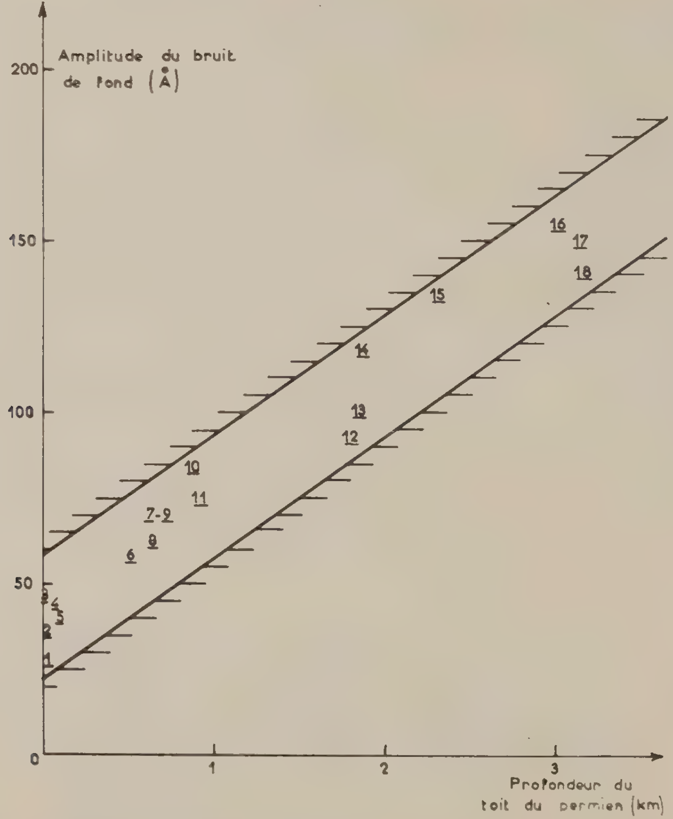
On a relevé le bruit de fond séismique en 18 stations du bassin parisien, sur 1 c/s et au-dessus. Une corrélation très nette existe entre l'amplitude de ce bruit de fond et l'épaisseur du sédiment au-dessus du Permien.

L'influence de la nature du sol sur le bruit de fond séismique a déjà été soulignée par divers auteurs : il semble que l'amplitude du bruit de fond soit beaucoup plus importante sur un terrain sédimentaire que sur le socle granitique. Ce facteur influe aussi sur l'amplitude des signaux séismiques, quoique de façon moins marquée. Les données expérimentales existantes sont éparses, et concernent en général une gamme de fréquences assez lentes, de l'ordre de 0,1 c/s. Nous avons repris l'étude de ce phénomène à l'aide de séismographes opérant dans la gamme 1 c/s. Nous éliminons ainsi l'influence des microséismes classiques (surtout ceux d'origine marine). L'appareil utilisé est un séismographe vertical de grande sensibilité, mis au point par le Service de Détection du Commissariat à l'Énergie atomique.

Station n°	Situation des stations.		Profondeur du toit du permien (m).	Nature de l'affleurement.	Fréquence. (c/s).
1.......	$0^{g},138$ W	$51^{g},430$ N	0	Granulite	1,3
2.......	1,691 E	52,521 N	0	Granite	1,1
3.......	2,112 E	52,742 N	0	»	1,3
4.......	1,965 E	52,765 N	15	Hettangien	1,3
5.......	1,960 E	52,775 N	35	Sinémurien	1,3
6.......	0,430 W	51,995 N	500	Bathonien	1,2
7.......	1,459 E	53,050 N	650	Kimméridgien	2
8.......	1,577 E	53,025 N	650	Calc. Tonnerre	1,8
9.......	0,180 E	52,100 N	700	Calc. Berry	1,4
10.......	0,936 W	53,689 N	850	Argile à silex	1,7
11.......	1,455 E	53,082 N	900	Kimméridgien	1,8
12.......	0,630 E	53,375 N	1 800	Craie sénonienne décalcifiée	2,2
13.......	0,560 E	53,390 N	1 850	Cailloutis sparnaciens	1,9
14.......	0,270 N	54,320 N	1 850	Sables orléanais	1,7
15.......	0,659 E	53,651 N	2 300	Cailloutis sparnaciens	2,5
16.......	1,291 E	54,141 N	3 000	Calc. Champigny	3
17.......	1,288 E	54,060 N	3 150	» »	3
18.......	1,176 E	54,159 N	3 150	Calc. Saint-Ouen	2,8

Le bruit de fond enregistré est notablement plus élevé dans le bassin de Paris que sur ses bordures cristallines (Morvan, Creuse). A titre de

référence, nous l'avons comparé aux enregistrements obtenus dans trois stations fixes situées sur le granite. L'amplitude du bruit de fond varie beaucoup en ces points d'un jour à l'autre (elle arrive parfois à doubler) mais ces fluctuations ne semblent pas avoir d'influence sur le bruit en terrain sédimentaire, dont l'origine serait ainsi purement locale. La situation géographique n'intervient apparemment pas, puisque les enregistrements



L'amplitude moyenne du bruit de fond en fonction de la profondeur du toit du permien. Les chiffres réfèrent aux numéros des différentes stations énumérées dans le tableau.

sont identiques à Chartres et Auxerre (10-11), dans l'Orléanais et près de Fontainebleau (13-14). De même, ce bruit de fond semble sans relation avec la nature des couches à l'affleurement : l'amplitude et la fréquence enregistrées sur les sables de l'Orléanais (14) sont intermédiaires entre celles du Bathonien (6) et des calcaires de Brie (16-18).

Nous avons donc retenu comme variable, en première approximation, l'épaisseur de la série sédimentaire fournie par les sondages pétroliers profonds. Nous avons situé la discontinuité de propagation au toit du Permien; l'expérience des prospecteurs montre en effet qu'il est très difficile de distinguer cet étage du socle. L'amplitude et la fréquence moyennes

ont été évaluées assez grossièrement sur les enregistrements, et sont entachées d'une erreur de l'ordre de 20 %. Compte tenu de cette marge d'incertitude, il apparaît nettement, sur le graphique ci-joint, une relation d'allure linéaire entre l'augmentation d'amplitude du bruit de fond et l'épaississement de la couverture sédimentaire (¹). La fréquence varie aussi dans le même sens, mais d'une manière moins régulière (*voir* tableau).

Il est encore prématuré d'essayer d'expliquer ces résultats d'une manière simple. Remarquons que, dès que l'épaisseur des sédiments dépasse une demi-longueur d'onde (1 à 2 km), les ondes séismiques se réfléchissent à l'interface sédiments-granite et restent ainsi « piégées » dans la couverture. Cette constatation ne suffit pas à expliquer l'augmentation de fréquence. Il faut sans doute envisager une évolution des processus de tassement des séries sédimentaires en fonction de leur âge. Dans le cas du bassin de Paris, en effet, l'épaisseur augmente par superposition de terrains de plus en plus récents, donc en moyenne de moins en moins « compactés ». L'influence d'un réajustement isostatique est peut-être également perceptible dans les régions où la subsidence a été la plus forte. Des expériences ultérieures permettront peut-être de préciser nos connaissances sur les propriétés mécaniques et dynamiques du sous-sol.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(¹) Les résultats sont moins nets si l'on mesure les épaisseurs par rapport au socle. Ceci est dû à l'existence d'importants accidents antépermiens, presque entièrement comblés par celui-ci.

(*Laboratoire de Géologie et Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Utilisation de la mesure de la radioactivité naturelle des roches sédimentaires dans l'étude du Sidérolithique du Poitou.* Note de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La mesure de la radioactivité naturelle de différentes assises sidérolithiques permet de discuter de leur origine et de souligner les différences lithologiques.

J'ai déterminé le rayonnement β et γ d'une centaine d'échantillons. Le rayonnement $\beta+\gamma$ a été mesuré à l'aide d'un compteur Geiger (rendement 1/100e cm.g), le sédiment étant placé dans une capsule annulaire entourant le tube. Le rayonnement γ a été mesuré par scintillation. Dans ces deux séries d'expériences j'ai opéré à poids constant (1).

Les sédiments étudiés ont été récoltés sur le territoire de deux feuilles géologiques au 1/80 000e : Poitiers et Bressuire. Pour la feuille de Poitiers, les mesures ont porté sur deux groupes d'échantillons :

— Des sédiments argilo-sableux rattachés au Sidérolithique. Il s'agit de formations très variées, le plus souvent argileuses, contenant en de nombreux points d'importantes quantités de fer. Ces roches occupent de grandes surfaces de la région de Poitiers surtout au-dessus des plateaux Jurassiques entre les vallées du Clain et de la Gartempe.

— Des grès, dits argilolithes, qui se rencontrent surtout à l'Est de la Gartempe. Ces grès, le plus souvent grossiers, à ciment argileux, sont la prolongation vers le Sud des Grès de la Brenne (2).

Sur la feuille de Bressuire les formations étudiées sont :

— Le Cénomanien et essentiellement la partie inférieure de cet étage, formée de sables rarement argileux, mais fréquemment riches en glauconie ou en oxydes de fer dérivés de ce minéral. Ce Crétacé occupe le quart Nord-Est de la feuille de Bressuire (environs de Mirebeau, Coussay, etc.).

— Les sédiments considérés comme sidérolithiques qu'on trouve en placages importants au-dessus des assises secondaires dans la moitié Est de la carte. On peut les subdiviser en deux catégories : d'une part des lentilles sableuses dont le faciès extérieur ressemble beaucoup à celui du Cénomanien, d'autre part des zones sablo-argileuses dont la proportion sable/argile est du même ordre de grandeur que celle des sédiments sidérolithiques de la région de Poitiers, mais dont les faciès ne ressemblent à aucun de ceux rencontrés dans cette région.

Les résultats des mesures de radioactivité naturelle de ces différentes assises ont été réunis (*figure*) sous forme d'un graphique, les valeurs du rayonnement γ sont portées en abscisses et celles du rayonnement $\beta+\gamma$ en ordonnées.

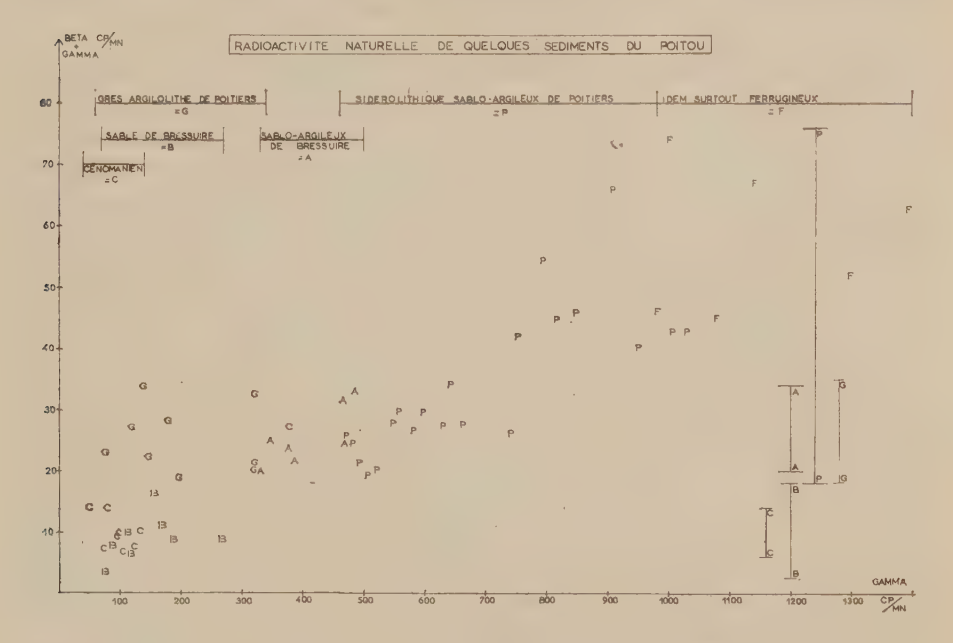
Ces valeurs sont données en coups par minute, déduction faite du fond continu. La différence d'échelle qui existe entre les deux axes est due au fait que le scintillomètre utilisé pour la mesure du rayonnement γ a un

rendement très supérieur au tube Geiger, et que la géométrie n'est pas la même. Pour faciliter la lecture de ce graphique, j'ai tracé parallèlement aux axes, des segments limités par les valeurs minimales et maximales des rayonnements pour chacune des formations étudiées.

Les résultats ainsi rassemblés permettent les constatations suivantes :

a. Pour les sédiments de la région de Poitiers :

— Les grès argilolithes et les roches argileuses possèdent des rayonnements γ nettement différents et, s'il n'en est pas de même pour le rayon-



nement $\beta + \gamma$, les deux assises se séparent très facilement en considérant le rapport $\alpha/\beta + \gamma$.

— J'ai constaté, à la suite de ces mesures, que les radioactivités les plus élevées se rencontraient pour deux sortes de sédiments. Tout d'abord pour des échantillons d'argiles grises riches en matière organique qui n'ont pas été portées sur ce graphique (elles possèdent un rayonnement γ de l'ordre de 1500 cp/mn et pour le $\beta + \gamma$ de 90 à 100 cp/mn). La concentration de certains éléments radioactifs par la matière organique a souvent été constaté et nous avons là un exemple supplémentaire.

De fortes valeurs de la radioactivité s'observent également pour des roches riches en fer, qu'il s'agisse de fer pisolithique presque pur ou de sédiments à phase argileuse très rouge et dont la phase sableuse contient des pisolithes ferrugineux. C'est cette constatation qui m'a conduit à diviser en deux le domaine du Sidérolithique de Poitiers (*figure*).

b. Les sédiments de la feuille de Bressuire :

— Les sables « Cénomaniens » et les sables « Sidérolithiques » présentent

presque les mêmes caractéristiques, aussi bien pour le rayonnement γ que pour le rayonnement β. Cette similitude ajoutée à la grande similitude des faciès des deux formations permettent de penser qu'il s'agit d'une seule et même assise géologique. S'il en est ainsi, il faut admettre une extension vers le Sud-Ouest de la mer cénomanienne largement supérieure à celle que laissent supposer les dépôts bien datés.

Cette constatation peut être rapprochée du fait que le rayonnement des sédiments sablo-argileux de la feuille de Bressuire est dans l'ensemble inférieur à celui des roches argileuses de la région de Poitiers. Il faut, d'autre part, signaler qu'une mesure concernant un échantillon sablo-argileux de Cénomanien donne des valeurs identiques à celles fournies par le Sidérolithique sablo-argileux de Bressuire. Tout en insistant sur le fait qu'il ne s'agit là que d'une mesure unique cette similitude est troublante.

Les caractéristiques « radioactives » des sédiments de la feuille de Bressuire conduisent à penser que ce qui est figuré comme Sidérolithique correspond peut-être, en de nombreux points, à une formation cénomanienne ou un remaniement de cette assise crétacée. Dans ce dernier cas, ces formations correspondraient à l'ensemble de roches sablo-argileuses de la région. Leur radioactivité naturelle plus élevée que celle des sédiments purement sableux serait due à la présence d'argile.

Il semble d'ailleurs que, d'une manière générale, un sédiment sableux et « normal », c'est-à-dire ne contenant pas un pourcentage exceptionnel de minéraux lourds, soit moins radioactif qu'un sédiment sablo-argileux.

Je ne considère d'ailleurs ces conclusions que comme des hypothèses qui doivent être contrôlées par d'autres techniques sédimentologiques. Je n'exclus nullement la présence de véritable Sidérolithique sur la feuille de Bressuire, provenant de l'altération des calcaires secondaires ou des roches métamorphiques et plutoniques de la Gâtine.

Il est enfin possible que le remaniement du Cénomanien se soit produit à l'époque sidérolithique, c'est-à-dire au milieu du Tertiaire.

Quoi qu'il en soit, ces mesures de radioactivité naturelle permettent d'affirmer que les dépôts sidérolithiques de la région de Poitiers ont une origine différente de celle des dépôts de la feuille de Bressuire. D'autre part, les différences lithologiques qui existent entre les formations argileuses et les grès argilolithes du Poitou se retrouvent dans leurs propriétés radioactives.

S'il se confirmait que le « Sidérolithique » de la région de Bressuire n'est en réalité qu'une formation plus ou moins remaniée du Cénomanien, on conçoit l'intérêt de l'étude systématique de la radioactivité naturelle des roches sédimentaires, étude qui comme nous venons de le voir pourrait permettre l'établissement de corrélations stratigraphiques.

(1) A. Rivière, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 964; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 1955.
(2) J. Goguel, *Bull. Carte géol. C. R. Coll.*, 1937 39, 1938, p. 83-88.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la variété des processus de genèse dolomitique.* Note de M. **André Michard**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le cadre dans lequel, en France, on a tendance à vouloir faire entrer toutes les dolomies est trop étroit; il néglige plusieurs voies de genèse dolomitique, décrites ailleurs, voies dont nous voudrions ici souligner la variété.

A. *Dolomies de précipitation.* — G. Baron (1) a réalisé la précipitation de dolomies à partir de solutions chlorurées calco-magnésiennes et sodiques, carbonatées et bicarbonatées, chaudes, sous pression de gaz carbonique. Il a aussi montré qu'à partir des mêmes solutions dépourvues de bicarbonates, sans CO_2, sous simple pression d'azote, on n'obtient pas de carbonate double. Des expériences analogues, mais moins circonstanciées avaient conduit Kazakov, Ianateva et Chilingar (2) à des conclusions analogues.

Cherchant à transposer ces résultats du laboratoire à la nature, plusieurs auteurs ont souligné que de fortes teneurs en CO_2 existent dans les milieux en fermentation. Mais il faut se garder de dangereuses confusions et de remplacer comme le propose J. Ricour (3) les 5 atm de CO_2 pur (ou 4 chiffre de Chilingar) qui surmontent le flacon expérimental à froid (notons d'ailleurs que la précipitation intervient à 150°, sous une *pression hydrostatique* de 13 atm somme des *pressions partielles* $p_{H_2O} = 5$ et $p_{CO_2} = 8$ atm) par 50 (ou 40) m d'eau (eux-mêmes d'ailleurs sous 1 atm, dès la surface). Dans une mer supposée azoïque sous une atmosphère où CO_2 est très faible, de l'ordre de 3.10^{-4} atm, la concentration en CO_2 dissous et en bicarbonates (c'est ce qui compte pour la précipitation éventuelle des carbonates), ne varie avec la profondeur que selon la température et reste faible, de l'ordre de ce qu'elle est en surface (*voir* les courbes de solubilité des gaz en mer dans les Ouvrages de Géochimie marine). *Voir* la loi de Henry : La solubilité d'un gaz aux faibles concentrations est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz au-dessus du solvant. Par contre cette concentration varie biologiquement, et avec la profondeur dans la mesure où les zones biologiques diffèrent suivant la profondeur. Elle diminue dans les zones superficielles photosynthétisantes (et dans quelques milieux chimiosynthétisants); elle augmente par la respiration, dans les milieux en fermentation (bactéries hétérotrophes essentiellement) qu'on trouve principalement sur les fonds vaseux et éventuellement du fait de phénomènes volcaniques sous-marins. La profondeur interviendra enfin vis-à-vis du renouvellement de l'eau, de son agitation, de la diffusion du CO_2.

Ayant rendu au rôle de la profondeur son importance exacte, nous voudrions maintenant replacer p_{CO_2} à son rang parmi les autres caractéristiques physicochimiques des eaux naturelles.

Le pH ne dépend pas que du CO_2 mais aussi des nombreux acides formés dans la fermentation. Une acidité trop grande nuirait à la précipitation de carbonates. Seules certaines fermentations seront favorables : fermentations ammoniacales [Téodorovitch ([1])] fermentations dues aux bactéries désulfurisantes [Cl. Lalou ([2])], etc.

D'autres auteurs ont d'ailleurs insisté sur l'importance des *sulfates*, Téodorovitch ([4]) explique la zonalité des dépôts du Kara Bougaz à dolomite et gypse par des équations chimiques faisant intervenir les sulfates. Tout récemment Zeller et coll. ([5]) ont précipité la dolomite (déterminée aux rayons X) à partir de solutions de $(NO_3)_2$ Ca, SO_4 Mg et CO_3 Na_2 sous pression normale et à faible température. Ils ont établi qu'en remplaçant le sulfate de magnésium par un chlorure, on n'obtenait plus de dolomite. Au contraire Brückner avait dès longtemps montré que dans des eaux très chargées en sulfates la dolomite est plus soluble que la calcite.

Enfin, Aldermann et Skinner ([2]) ont établi, étudiant des lagunes et lacs salés australiens, que la précipitation dolomitique s'y déclenchait à la suite de l'*absorption du* CO_2 par les *Rupia* proliférant au printemps dans des eaux moyennement ou fortement salées à des *pH élevés* jusqu'à 9,3.

Notons pour terminer que *le rH* n'est peut-être pas indifférent pour la définition d'un milieu dolomitisant.

B. *Dolomies organogènes diagénétiques.* — La formation de calcaires dolomitiques secondaires par diagenèse interne d'un caustobiolithe est trop négligée. Chave ([2]), approfondissant des idées déjà anciennes a montré que tous les squelettes calcitiques sont magnésiens d'autant plus que les *eaux* sont *chaudes*; le magnésium est *in vivo* en solution solide dans la calcite, mais lentement un réajustement s'effectue (*diagenèse*) qui conduit aux formes stables dolomite et calcite. C'est un tel processus qu'invoque Kübler ([6]) pour expliquer la formation des calcaires et craies magnésiennes lacustres du Jura neuchâtelois.

C. *Dolomies pénécontemporaines « épigénétiques ».* — Nous désignons ainsi des calcaires dolomitiques secondaires comme les précédents, comme eux en gros stratifiés, mais avec une irrégularité fréquente du mur. On les explique par un enrichissement en magnésium *per descensum*, de la mer à la vase fraîchement déposée. Cette théorie est appuyée par les études classiques de Rivière ([2]) et selon cet auteur, cette dolomitisation est favorisée par des *pH élevés par appauvrissement en* CO_2 (eaux chaudes et peu profondes avec photosynthèse active).

Par contre une étude de Chave ([2]) portant il est vrai sur des sédiments caustobiolitiques déjà magnésiens, semble montrer qu'une telle dolomitisation *per descensum* n'existe pas *aujourd'hui* dans les conditions naturelles.

D. *Dolomies structurales tardives.* — Leur formation de type « hydrothermal » pose quelques problèmes. Tout d'abord l'origine du fluide dolomitisant n'est pas bien élucidée (dédolomitisation de masses dolomitiques surtout; origine fumerollienne ?). Ensuite la nature de ce fluide.

D'après les géologues de l'Institut Français du Pétrole (²), ce fluide aurait toute chance d'être *basique* : la phase silicatée et tout particulièrement le quartz subit une forte dissolution dans les parties dolomitisées. Au contraire G. Baron (¹) réalise la dolomitisation de la calcite par une solution magnésienne chaude légèrement *acide*, sous forte pression de CO_2. Il y a encore là une divergence qui traduit sans doute la variété des processus possibles rien que pour la dolomitisation structurale.

C'est sur cette variété générale, soulignée par Téodorovitch dès 1958 (⁴) que j'ai voulu attirer l'attention par cette revue rapide des différentes genèses dolomitiques. Pour tout essai de classification génétique détaillée des dolomies ou aussi bien de reconstitution paléogéographique, il importe de connaître exactement les limites de certains processus (CO_2, profondeur) et de ne négliger aucun processus possible.

(¹) G. Baron, *Revue I. F. P.*, 15, 1960, p. 3-68.
(²) *Voir* la bibliographie citée *in* G. Baron (¹) et *in* J. Ricour (³).
(³) J. Ricour, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1798.
(⁴) G. I. Téodorovitch, *Ecl. Geol. Helv.*, 51, 1958, p. 767-773.
(⁵) E. J. Zeller et coll., *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 1704.
(⁶) B. Kübler, *Ecl. Geol. Helv.*, 51, 1958, p. 676-685.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Étude de la variation demi-diurne lunaire de la pression atmosphérique à Tamanrasset.* Note de Mme **Françoise Duclaux** et M. **Rolland Will**, présentée par M. Charles Maurain.

On a déterminé l'onde lunaire semi-diurne de la pression atmosphérique à Tamanrasset. Son amplitude est voisine de 30 μbars et cette valeur semble convenir à la latitude de la station. L'onde est maximale au voisinage de la culmination, entre 11,5 et 13,5 heures lunaires selon la saison.

Nous avons déterminé l'onde semi-diurne de la pression atmosphérique à Tamanrasset en utilisant la méthode d'Egedal ([1]).

Les valeurs sur lesquelles a porté le travail sont celles qui sont relevées toutes les deux heures sur les enregistrements du barographe de l'observatoire pendant les années 1952 à 1959, soit huit ans. Il n'a pas été tenu compte de la correction barométrique pour les raisons que nous allons exposer. La correction barométrique est obtenue de la façon suivante : chaque jour, à 06, 12 et 18 h T. U., on fait une lecture de baromètre à mercure et l'on calcule la valeur p_0 de la pression réduite à 0° et corrigée de gravité. On calcule ensuite la différence $dp = p_0 - p$, dans laquelle p est la lecture du barographe, et l'on trace la courbe journalière en interpolant entre ces trois points. La correction de gravité est pratiquement constante, et une étude détaillée de dp fait ressortir les faits suivants : dp a une variation diurne et une variation annuelle. L'onde diurne est maximale à 8 h et minimale à 16 h; l'onde annuelle est maximale en juin-juillet et minimale en décembre-janvier. Il est donc permis de supposer que dp a une origine thermique solaire et ceci d'autant plus qu'elle a même forme diurne que l'onde thermique diurne mise en évidence par Angot ([2]). Comme, d'autre part, la variation diurne de dp est largement extrapolée, il est difficile d'en tenir compte d'une façon rigoureuse et mieux vaut admettre que c'est un phénomène diurne solaire qui sera éliminé par le calcul.

Les huit années ont été étudiées dans leur ensemble, puis séparées en trois séries : hiver (novembre, décembre, janvier, février), équinoxes (mars, avril, septembre, octobre) et été (mai, juin, juillet, août). Le facteur d'amplification suivant a été utilisé : 1,0584.

Le développement en série de Fourier a été fait par la méthode classique; on n'en a retenu que l'onde semi-diurne :

$$\Delta p = c_2 \sin(2\tau + \lambda_2).$$

On a calculé l'écart entre chaque valeur bi-horaire de la fonction Δp et la valeur correspondante de la variation telle qu'elle est donnée directement par le calcul, avant la décomposition, à partir des données expérimentales. L'écart probable a été calculé à partir de ces écarts individuels.

Les résultats obtenus, exprimés en microbars, sont les suivants :

Année :	$\Delta p = (29,4 \pm 8,8) \sin(2\tau + 83°,5)$;
Hiver :	$\Delta p = (29,3 \pm 7,0) \sin(2\tau + 46°,5)$;
Équinoxes :	$\Delta p = (32,2 \pm 14,3) \sin(2\tau + 92°,3)$;
Été :	$\Delta p = (36,3 \pm 36,7) \sin(2\tau + 106°,6)$.

L'erreur probable est, pour l'année et l'hiver, inférieure au tiers de l'amplitude, limite supérieure généralement admise pour que la valeur de l'amplitude soit acceptable. Pour l'équinoxe, elle est encore inférieure à la moitié de l'amplitude, ce qui permet d'accorder un certain sens à cette donnée. Pour l'été, l'erreur probable est égale à l'amplitude, et nous ne pouvons accepter ce terme que comparativement aux autres valeurs de l'année. L'erreur probable croissant de l'hiver à l'été, nous pensons qu'il est raisonnable de lui donner une origine thermique, qui pourrait provenir du fait que nous n'avons pas tenu compte de la correction barométrique.

Les heures où l'amplitude de l'onde semi-diurne est maximale sont, exprimées en heures lunaires :

Année.................	$00^h\,22$	$12^h\,22$
Hiver..................	01 44	13 44
Équinoxes.............	23 92	11 92
Été....................	23 45	11 45

Elles sont assez rapprochées des passages de la Lune aux méridiens inférieur et supérieur et tiennent toutes dans un secteur de 30° ou deux heures lunaires.

Nous avons comparé les amplitudes de variation à Tamanrasset avec celles qui ont été mises en évidence au Parc-Saint-Maur. Comme le travail dans les deux stations n'a pas été fait dans les mêmes années, et qu'au Parc-Saint-Maur l'étude a été effectuée de quatre périodes successives, il nous a paru plus certain de faire les rapports d'amplitudes période par période et d'en prendre la valeur moyenne. Cette valeur est égale à $1,85 \pm 0,44$.

On peut admettre avec Egedal (1) que l'amplitude de la variation lunaire barométrique est proportionnelle à $\cos^2 z$, z étant la distance géocentrique zénithale de la Lune. Si l'on assimile l'orbite lunaire à l'écliptique, on peut exprimer cette relation en fonction de la latitude géographique φ sous la forme $f(\varphi)\cos^2\varphi$, dans laquelle $f_*(\varphi)$ est une fonction lentement variable qui dépend de la longitude céleste de la Lune. Cette fonction est égale à 1,112 au Parc-Saint-Maur et à 1,016 à Tamanrasset. La valeur théorique correspondante du rapport entre les amplitudes de la variation lunaire à Tamanrasset et au Parc-Saint-Maur est égale à 1,700. Elle ne diffère que de moins de 9 % de la valeur expérimentale et l'accord n'est pas mauvais.

(1) J. Egedal, *Communication magnétique de l'Institut Météorologique Danois*, n° 22.
(2) Angot, *Annales du B. C. M.*, 1, 1887, p. 237.
(3) P. Rougerie, *Ann. Géoph.*, 13, 1957, p. 203.
(4) J. Egedal, *Terr. Magn.*, 31, 1926, p. 193.

(*Institut de Météorologie et Physique du Globe de l'Algérie,*
Université, Alger.)

AÉRONOMIE. — *Variations, au cours du crépuscule, du rapport des intensités des raies D du sodium atmosphérique.* Note de M. **Nguyen-Huu-Doan** (1), présentée par M. Charles Maurain.

Mesures effectuées par photographie, au moyen d'un spectrographe à réseau (dispersion, 48 Å/mm), de novembre 1959 à août 1960. Compte tenu de la profondeur des raies d'absorption D solaires, le rapport des intensités D_2/D_1 augmente de 1,0 pour la dépression solaire — 7° à 1,4 pour la dépression solaire — 10°.

La mesure du rapport des intensités des raies D au crépuscule est capable de renseigner sur la distribution des atomes de sodium dans la haute atmosphère, lorsqu'on tient compte du processus d'excitation et de l'influence de la basse atmosphère. Les résultats numériques des observations effectuées par différents auteurs sont rassemblés dans le tableau ci-après :

Auteurs.	Appareils.	Dispersion (Å/mm).	$\frac{D_2}{D_1}$.
G. I. Galperin (2)	Spectrographe à réseau	84	1,3
A. W. Harrison et A. Vallance Jones (3)	» »	70	1,5
N. H. Doan (4)..............	Étalon Pérot et Fabry		1,5
A. Vallance Jones et D. H. Mc Pherson (5)........	Spectrographe à réseau	30	1,5

Vallance Jones et Mc Pherson (5) ont confirmé la réalité de la variation saisonnière du rapport des intensités des raies D. D'après les travaux théoriqves de J.W. Chamberlain, D.M. Hunten et J.E. Mack (6) et ceux de T.M. Donahue et R.Stull (7), le rapport dépend de l'abondance du sodium dans la haute atmosphère et aussi de la dépression du Soleil au-dessous de l'horizon. L'abondance est maximale en hiver et minimale en été (8). Mais aucune mesure du rapport D_2/D_1 ne paraît avoir été faite pour différentes dépressions solaires pendant le même crépuscule, dans le but de vérifier les résultats des recherches théoriques (6), (7).

Disposant depuis le début de novembre 1959 d'un spectrographe à réseau construit sur les indications de M. Dufay (9), qui sépare largement les deux raies D (48 Å/mm dans le second ordre), j'ai observé systématiquement les crépuscules du matin et du soir à l'Observatoire de Haute-Provence (latitude Nord 43°56′; altitude, 670 m). Trois poses successives sont faites sur le même film (Eastman Kodak 103 *a*F ou 103 *a*E) en visant à 75° du zénith dans l'azimut du Soleil levant ou couchant. Leur durée est de l'ordre de 5 mn entre les dépressions solaires —7° et —8°, de 10 mn entre —8° et —10° et de 60 mn entre —10° et —18°. La largeur de fente projetée sur la plaque est 25 μ correspondant à 1,2 Å. L'étalonnage photométrique est réalisé, sur un fragment du même film dans un spectrophotomètre

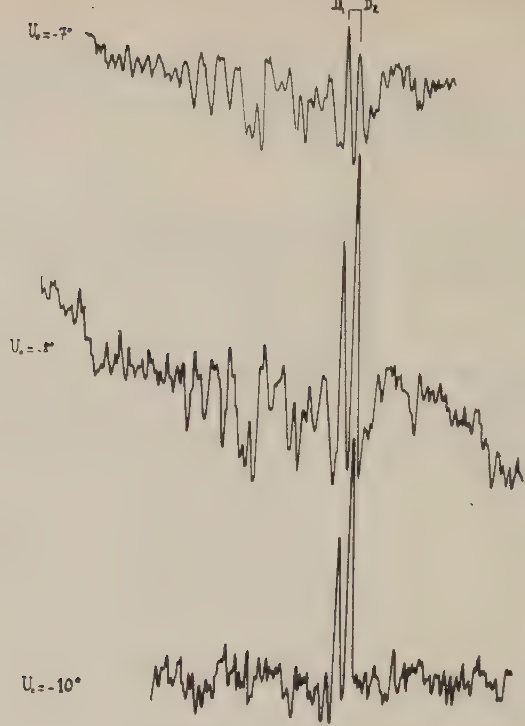


Fig. 1. — Crépuscule du soir, 18 juillet 1960.

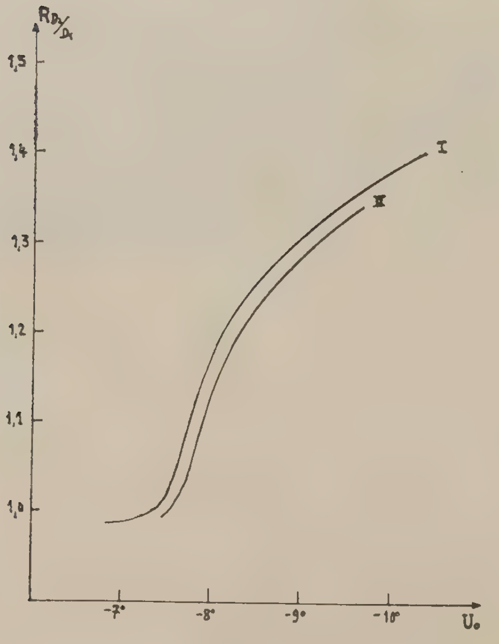


Fig. 2.

auxiliaire à pénombre [10] éclairé par une lampe à vapeur de sodium et les enregistrements sont faits au microphotomètre Chalonge de l'Observatoire de Haute-Provence, avec une fente exploratrice large de 15 à 25 μ. La figure reproduit les enregistrements des trois poses faites au cours d'une même soirée.

Pour les plus faibles dépressions solaires, l'intensité des raies D peut être inférieure à celle du spectre continu comme l'a déjà signalé Hunten [11]. Les intensités ont donc été déterminées par rapport au fond des raies d'absorption du sodium dans le spectre solaire en prenant comme intensités centrales résiduelles les valeurs 0,067 pour D_1 et 0,056 pour D_2 [7].

La courbe I de la figure 2 représente la variation du rapport D_2/D_1 en fonction de la dépression solaire minimale U_0, d'après la moyenne de 90 spectrogrammes obtenus de novembre 1959 à août 1960.

Le rapport croît en moyenne de 1,0 à 1,4 quand U_0 diminue de -7° à -10°, avec des variations d'un jour à l'autre surtout pour $U_0 = -10^o$. La courbe II relative aux mesures d'hiver (1er novembre 1959 -7 avril 1960) paraît se placer au-dessous de la courbe moyenne de l'année. Ce fait semble bien confirmer l'abondance plus grande des atomes de sodium pendant l'hiver où elle est de l'ordre de 10^{10} atomes par colonne de 1 cm^2 de section.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Joly.
(2) *Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1956, p. 91.
(3) *Airglow and the Auroræ*, Pergamon Press, London, 1956, p. 95.
(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 739.
(5) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 12, 1958, p. 166.
(6) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 12, 1958, p. 153.
(7) *Annales de Géophysique*, 15, 1959, p. 481.
(8) J. Dufay, *Gassiot Committee*, 1947, London; D. Barbier, Communication au *Colloque du ciel nocturne*, Paris, juin 1959; J. Dufay, *Trans. Inter. Astron. Union*, 10, 1958, p. 318.
(9) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4191.
(10) *Ann. Astroph.*, 7, 1944, p. 183.
(11) *Journal Atmospheric and Terrestrial Physics*, 11, 1957, p. 67.

(*Observatoires de Lyon et de Haute-Provence.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur la minéralisation de l'azote organique d'un humus brut forestier à la suite d'un labour.* Note (*) de MM. **Paul Lossaint** et **Maurice Rapp**, présentée par M. Raoul Combes.

Le mélange intime d'un humus brut forestier épais et très acide avec la fraction minérale sous-jacente par le labour, provoque une activation de cette matière organique qui se manifeste par une minéralisation plus intense de l'azote organique, avec apparition d'une nitrification notable malgré la forte acidité du milieu.

On sait que la présence d'humus brut à la surface des profils boisés est pour de nombreuses raisons peu favorable à la régénération naturelle des forêts. Aussi a-t-on tenté depuis fort longtemps de rendre cet humus moins nocif en l' « activant » par chaulage, incinération, introduction de plantes améliorantes, etc. Une technique relativement récente consiste à labourer ces sols.

Le but de ce travail était d'étudier l'évolution de l'azote organique d'un humus brut de futaie de Pins silvestres et Chênes pédonculés de la forêt de Haguenau, au Nord de Strasbourg, à la suite d'un labour et du brassage intime des 25 cm supérieurs du sol. Cet humus, du type mor fibreux, d'une épaisseur de 5 à 10 cm, repose sur un sol podzolique sablo-siliceux et présente une teneur en matière organique de 20 à 25 %, un pH de 3,9 et un rapport C/N de 30. Après passage du « rotavator » qui mélange intimement la couche organique avec la matière minérale de l'horizon A_2 sous-jacent, la teneur absolue en humus s'abaisse à 5-10 %.

Cinq parcelles ont été comparées : une parcelle témoin T, une coupe rase de 1 an T_c et trois parcelles P_1, P_2 et P_3, dont le labour date respectivement de 1, 2 et 3 ans.

Nous avons utilisé trois techniques : 1° incubation, en étuve à 28°, des échantillons de terre pendant 12 à 14 semaines et dosage de l'azote ammoniacal et l'azote nitrique tous les 15 jours par la méthode de Devarda; 2° minéralisation sur le terrain. Des boîtes métalliques d'une capacité de 250 ml contenant 100 à 200 g de terre tamisée fraîchement prélevée munies à leur base d'un couvercle perforé permettant l'aération, sont enfouies dans la partie supérieure du sol correspondant (1); 3° incubation en étuve de mélanges artificiels d'humus brut et de sable de Fontainebleau. Tous les résultats sont exprimés par rapport à 100 g d'humus.

Minéralisation par incubation en étuve (tableau I). — Trois séries de mesures effectuées en hiver, au printemps et en automne ont donné les résultats suivants : la formation d'azote minéral est de deux à trois fois plus importante dans les parcelles labourées que dans la parcelle témoin et la coupe. Malgré le pH très acide (3,9 à 4,2) de ces terres, on observe une nitrification importante dès la première année dans les échantillons d'humus labourés, alors que dans les témoins intacts elle reste très faible

ou nulle. On ne constate pas de différences significatives selon l'ancienneté du labour ni selon l'époque du prélèvement.

Tableau I.

Azote minéralisé, en milligrammes pour 100 g *de matière organique, en étuve à* 28° *après* 12 *semaines. Prélèvement hiver* 1958-1959.

	T.	T_c.	P_1.	P_2.	P_3.
$N-NH_3$	127	56	29	16	10
$N-NO_3$	72	13	342	353	256
N minéral total	199	69	371	369	260
Taux de minéralisation (*)	6,6	4,0	21,0	21,0	11,0

(*) $\frac{\text{N minéral} \times 100}{\text{N total}}$.

Les taux de minéralisation au bout de 12 semaines sont environ trois fois plus élevés dans les sols labourés que dans les témoins.

Minéralisation in situ (tableau II). — Les échantillons incubés sur le terrain à l'abri du lessivage par les pluies montrent également une minéralisation nettement plus intense de l'azote dans les parcelles labourées, avec prédominance de l'azote nitrique. Les différences d'intensité de la minéralisation sont du même ordre que dans les expériences en étuve.

Tableau II.

Azote minéralisé, en milligrammes pour 100 g *de matière organique, sur le terrain, après* 6 *semaines. Mars* 1959.

	T.	T_c.	P_1.	P_2.	P_3.
$N-NH_3$	12	13	13	36	12
$N-NO_3$	10	6	57	45	68
N minéral total	22	19	70	81	80

Minéralisation à l'étuve de mélanges d'humus et de sable. — L'effet essentiel du labour est de mélanger l'humus brut superficiel avec la fraction minérale pauvre en matière organique de l'horizon A_2 sous-jacent. Dans le but de connaître de façon plus précise l'influence de cette dilution de l'humus sur sa minéralisation, nous avons réalisé des mélanges artificiels de l'humus brut témoin avec du sable de Fontainebleau pur. Les échantillons ont été disposés dans des flacons d'Erlenmeyer, à volume constant et à l'humidité équivalente de façon à assurer une aération semblable dans tous les récipients.

Tableau III.

Influence de la dilution d'un humus brut sur la minéralisation de son azote. Azote en milligrammes pour 100 g *de matière organique après* 14 *semaines.*

	Concentration de l'humus (%).				
	100.	80.	60.	40.	10.
$N-NH_3$	117	191	102	320	126
$N-NO_3$	65	30	437	402	1 311
N minéral total	182	221	539	722	1 438

Dans ces conditions, on observe une minéralisation croissante de la matière organique en fonction du degré de dilution (tableau III). Il est intéressant de constater que, dans cette expérience, la nitrification n'apparaît qu'après 6 à 8 semaines de séjour des échantillons à l'étuve, et qu'elle est d'autant plus importante que l'humus est en proportion plus faible.

Des mesures du métabolisme carboné par dosage du CO_2 dégagé dans des expériences analogues permettent également de mettre en évidence une forte augmentation de l'activité globale des microorganismes dans les humus dilués par rapport à l'humus pur.

Quant aux causes de l'augmentation de l'activité minéralisatrice et surtout de l'apparition de la nitrification, on ne peut les attribuer à une hausse du pH, celui-ci se maintenant toujours à des valeurs très basses, inférieures à 4,2, au cours de l'expérience.

Nous ne pensons pas que l'aération plus grande à la suite des dilutions en soit responsable. En effet, trois ans après le labour cette action de l'aération ne devrait plus se faire sentir.

Nous pensons plutôt à l'intervention de phénomènes d'inhibition des microorganismes minéralisateurs qui existeraient dans l'humus brut concentré, et qui seraient levés par la dilution. La vérification de cette hypothèse est en cours.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Méthode de G. Lemée (non publiée).

(2) Ph. Duchaufour, *Ann. Éc. Nat. Eaux et Forêts*, 13, [illegible], p. [illegible]; *Rev. forest. franç.*, 3, 1953; *Ann. Agron.*, 2, 1956; *Ann. Éc. Nat. Eaux et Forêts*, 15, 1957.

(3) G. W. Harmsen et D. A. Van Schrewen, *Adv. in Agronomy*, 7, 1955, p. 299-398.

(4) H. Zöttl, *Forstwiss. Cbl.*, 79, 1960, p. 72-90.

(*Institut de Botanique, Laboratoire de Phytosociologie et Pédologie, Strasbourg.*)

TAXINOMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques aspects de la variabilité, de ses causes et de son extension chez les Charophycées, en relation avec la subdivision systématique et la notion d'espèce.* Note de

Mlle **Micheline Guerlesquin** et M. **Robert Corillion**, transmise par M. Henri Gaussen.

L'observation (milieux naturels) et la culture attestent l'amplitude du polymorphisme, surtout chez les *Diplostichæ* du genre *Chara*. La dégradation corticale et la distribution des oogones et anthéridies (influençable par voie biochimique) sont tributaires de l'écologie. L'étude des corrélations morphologie-milieu apparaît nécessaire pour une meilleure conception de la subdivision systématique.

Parmi les Végétaux inférieurs, les Charophycées forment l'un des groupes les plus sujets à un polymorphisme étendu, difficile à circonscrire et responsable d'interprétations divergentes suivant les auteurs.

Nos recherches, particulièrement en Europe occidentale et en Afrique du Nord, nous ont permis d'étudier quelques-uns des caractères les plus soumis à la variabilité, dans les principales subdivisions, surtout chez *Chara*.

Appareil végétatif. — On sait l'importance attribuée à la cortication par les charologues. Plusieurs grandes divisions du genre *Chara* sont fondées sur sa présence ou son absence (*Corticatæ*, *Ecorticatæ*) et sur des caractères, *ordinairement regardés comme stables*, de la disposition des polysiphons. Les *Diplostephanæ* ont été scindés en trois sous-Sections (*Haplostichæ*, *Diplostichæ*, *Triplostichæ*), suivant l'arrangement simple, double ou triple de ces derniers par rapport à chaque rayon.

Or certains types, examinés en culture ou en milieu naturel, offrent sur les axes et les rayons des modifications de la cortication en relation avec l'écologie (*Chara vulgaris* L., *Ch. hispida* L., *Ch. tomentosa* L., *Ch. contraria* Kütz., *Ch. aspera* Willd., *Ch. connivens* A. Br.). Parfois, les variations revêtent une amplitude telle que certaines formes stationnelles extrêmes (*Ch. denudata* A. Br., *Ch. disjuncta* Trab.) présentent des dispositifs propres aux *Ecorticatæ* ou aux *Haplostichæ* (¹). Chez d'autres espèces d'Asie, d'Europe et d'Afrique, le caractère gymnophylle des rayons a été parfois élevé au rang de critère spécifique, alors qu'il ne traduit qu'une profonde modification du milieu (déficit en éléments chimiques, variations brusques de l'écologie, basses températures), comme l'un de nous l'a précédemment établi.

C'est ainsi que *Chara Grovesii* Pal. et *Ch. gymnophylla* A. Br. ont été respectivement séparés de *Ch. contraria* et *Ch. vulgaris* auxquels ils se rattachent pourtant très étroitement par l'ensemble de leurs autres caractères.

Notons aussi, pour les deux dernières espèces citées, que l'irrégularité

ou l'absence de netteté de l'aspect tylacanthé ou aulacanthé de la cortication peut faire douter de leur séparation et rendre, en tous cas, difficile leur identification.

Enfin, les variations fréquemment observables sur les entre-nœuds successifs d'une même plante sont parfois le reflet de l'évolution écologique saisonnière, particulièrement dans les milieux aquatiques à caractère temporaire. Nous observons les mêmes faits après translation d'une espèce dans un autre milieu ou par modification artificielle de ce dernier (*Ch. fragilis*, *Ch. aspera*, *Ch. vulgaris*).

L'action du milieu est surtout sensible sur les régions de plus grande activité constituées par les massifs de cellules nodales (axes et rayons) qui — *mutatis mutandis* — représentent des zones analogues aux systèmes méristématique des végétaux supérieurs susceptibles, elles aussi, de différenciation morphologique et physiologique (cas de l'accumulation de réserves nodales).

Lorsque le milieu infléchit l'ordonnance générale de la cortication vers une simplification structurale, son action s'exerce, en particulier, sur l'activité du système nodal de l'axe en cours de croissance (inhibition partielle ou totale de la formation des polysiphons primaires) et sur les dépendances nodales des polysiphons primaires (polysiphons secondaires et système aciculaire) qui sont les premières affectées dans la régression corticale (*Ch. contraria*).

Appareil reproducteur. — On se limitera à quelques caractères tirés de la distribution des organes reproducteurs. Ainsi, les oogones et les anthéridies des espèces monoïques (genres *Chara*, *Nitella*) peuvent se disjoindre suivant diverses modalités (sur le même rayon, le même verticille, ou des verticilles différents). De tels faits surviennent dans la nature (*Ch. Rabenhorstii* A. Br., *Ch. œdophylla* Feldm.), mais leur induction est possible au laboratoire, soit par modification du milieu (*Ch. vulgaris*, *Ch. fragilis* Desv.), soit par l'intervention de substances biochimiques. Agissant sur *Charopsis Braunii* Kütz., l'un de nous [2] a provoqué les disjonctions anthéridiennes et oogoniales par l'action d'un principe apparenté à la méthyltestostérone [17 (α)-méthyl-Δ-5-androstène-3 (β)-17 (β)-diol], avec inflexion vers la dioécie.

La fréquence du phénomène dans les milieux naturels (chez *Nitella flexilis* Ag., *N. gracilis* Ag., *Ch. vulgaris* L.) et l'irrégularité avec laquelle il se manifeste sur les sujets examinés (répartition variable des oogones et anthéridies sur les rayons) suggèrent que le mode de groupement des organes reproducteurs ne peut être admis parmi les critères distinctifs indiscutables chez les espèces en cause, particulièrement *Ch. vulgaris*.

A l'inverse des faits précités, qui témoignent d'une diminution de la fertilité, la production d'oogones et d'anthéridies surnuméraires crée des dispositifs (surtout gémination d'organes) dont la fréquence dans quelques

espèces et dans certaines régions ne saurait faire illusion, ni exprimer un critère spécifique sûr.

Toutes les Charophycées ne sont pas sujettes, au même degré, au polymorphisme précédemment évoqué. Dans le genre *Chara*, par exemple, ce sont surtout les *Diplostephanæ* du groupe *Diplostichæ* qui manifestent le maximum de variabilité de l'appareil végétatif. Il est important de constater qu'il intéresse surtout des espèces à pouvoir colonisateur élevé, à la fois cosmopolites et hautement sociales.

Dans l'ensemble, toutes les variations observées ou provoquées montrent le degré inhabituel auquel atteint le polymorphisme des Charophycées actuelles et combien l'étude des corrélations entre la morphologie et le milieu peut faciliter une meilleure synthèse de l'espèce à partir de formes apparemment éloignées et arbitrairement séparées.

Peut-être est-il possible d'éclairer certains des faits évoqués sous l'aspect évolutif de la « nitellisation » des axes et des rayons, déjà constatée dans la longue histoire du phylum des Charophytes. De même, dans la mesure où la variabilité traduit ici le pouvoir adaptatif au milieu, et dans la mesure aussi où elle a pu demeurer égale à elle-même au cours des périodes géologiques, on peut la concevoir comme l'un des facteurs de la longue survivance d'un phylum remarquable par son ancienneté.

(1) R. Corillion, *Les Charophycées de France et d'Europe occidentale, Thèse*, Toulouse, Rennes, 1957.

(2) M. Guerlesquin, *Bull. Soc. Ét. Sc. d'Angers*, nouv. série, 2, 1959, p. 193.

(*Laboratoire de Biologie végétale
de la Faculté libre des Sciences d'Angers.*)

ALGOLOGIE. — *Note sur le processus de l'auxosporulation chez une Diatomée marine*, Grammatophora marina (*Lyngb.*) *Kütz.* Note (*) de Mme **Marie-France Magne-Simon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Contrairement à ce qui avait été observé jusqu'à maintenant, l'auxospore du *Grammatophora marina* se forme à partir de deux cellules de tailles différentes, et non d'une seule. Au cours de l'auxosporulation, une méiose aboutit à la formation d'un gamète dans chacune des deux cellules. Ces gamètes s'unissent pour former une auxospore dont le noyau se divise une fois encore, donnant un noyau normal, qui subsistera, et un noyau anormal qui sera éliminé, suivant les cas, par deux processus différents dont l'un semble n'avoir jamais été observé.

Chez le *Grammatophora marina*, l'auxosporulation fut observée pour la première fois par Karsten (1925) [1], puis par Lebour (1930) [2]. D'après ces travaux, l'auxosporulation se produirait, dans cette espèce, par voie asexuée, à partir d'une seule cellule mère, et donnerait naissance à une seule auxospore bien qu'il y ait division du noyau de la cellule mère.

Cependant, vers la même époque, Milton (inédit, cité par Lebour) remarquait qu'on trouvait souvent au voisinage des cellules mères d'auxospores d'autres cellules plus petites, et qu'il se pourrait qu'il y eût à l'origine de l'auxospore non pas une seule cellule asexuée, mais deux cellules sexuées, comme chez beaucoup d'autres espèces de Pennales.

Cette hypothèse s'est révélée exacte. Dans une population de *Grammatophora marina* que j'ai récoltée au printemps 1960 à Roscoff (Finistère), j'ai pu observer à peu près tous les stades successifs de l'auxosporulation à partir de deux cellules inégales pour aboutir à une seule auxospore uninucléée.

Le détail de ces observations fera l'objet d'une publication ultérieure. Dans cette Note, je me bornerai à signaler les plus importants de ces stades.

1. Le premier est la fixation, sur une cellule, d'une cellule plus petite qui s'accolle à elle par un de ses angles au moyen d'un coussinet mucilagineux. Les noyaux des deux cellules entrent en prophase aussitôt.

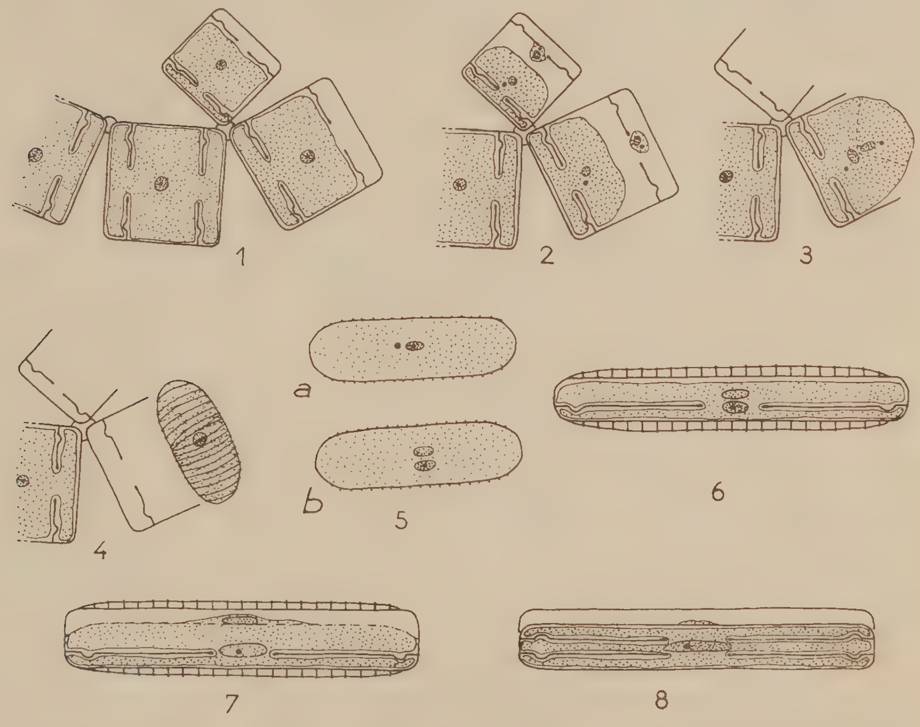
2. Il se produit une méiose dans chaque cellule. La division hétérotypique donne deux noyaux équivalents qui se divisent de nouveau, donnant chacun un noyau viable et un amas de chromatine en dégénérescence. Finalement, il ne restera qu'un noyau dans chaque cellule, l'autre étant éliminé au moment où les frustules s'ouvriront pour permettre la réunion des gamètes ainsi formés.

3. Cette formation de gamètes sera immédiatement suivie de leur copulation, puis de la fusion nucléaire.

4. A ce stade, la spore s'échappe de la cellule mère pour s'envelopper d'une coque mucilagineuse côtelée qui subsistera jusqu'à la maturité complète de l'auxospore.

5. Dans cet amas de cytoplasme et de plastes entourés de mucilage, le noyau se divise de nouveau par mitose simple et donne, suivant les cas, soit un noyau normal et un amas de chromatine, soit un noyau normal et un noyau bien formé mais dépourvu de nucléole.

Dans le premier cas, l'amas de chromatine disparaîtra pendant que se formeront successivement les deux valves de la nouvelle cellule. Ainsi sera terminée l'évolution de l'auxospore.



1, fixation de la petite cellule près de la grande; 2, fin de la méiose; 3, copulation; 4, spore dans sa coque mucilagineuse; 5, résultat de la mitose dans la spore : *a*. un noyau normal et un amas de chromatine; *b*. un noyau normal et un noyau dépourvu de nucléole; 6, formation des deux premières valves; 7, formation de la cloison cytoplasmique isolant le noyau anormal; 8, formation de la troisième valve et dégénérescence du noyau anormal.

6. Dans le second cas, les deux noyaux subsistent l'un près de l'autre pendant que se forment la première valve (sans septum) et la seconde valve (avec septum) de l'auxospore.

7. Puis une cloison cytoplasmique se forme d'un bout à l'autre de la cellule, isolant le noyau dépourvu de nucléole ainsi que quelques plastes et un peu de cytoplasme.

8. Bientôt, cette cloison cytoplasmique se charge de silice, donnant naissance à une troisième valve, munie d'un septum, qui isole hors de l'auxospore le noyau anormal. Celui-ci se résorbe ensuite rapidement

tandis que la première valve formée, devenue inutile, se détache progressivement de la cellule. L'auxosporulation est alors terminée.

Jusqu'à présent, on avait tendance à considérer que les Tabellariacées, auxquelles appartient le genre *Grammatophora*, présentaient le mode d'auxosporulation le plus simple parmi les Pennales, par l'absence de formation de gamètes et de copulation.

La découverte d'une méiose et d'une copulation au cours de la formation des auxospores dans une espèce de ce groupe rend nécessaire la révision du processus de l'auxosporulation dans les autres espèces. Il est possible que la méiose soit restée inaperçue des auteurs qui se sont intéressés à cette question, comme elle l'était restée dans le cas du *Grammatophora*.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) G. Karsten, *Intern. Rev. ges. Hydrobiologie*, 13, 1925, p. 326-333.

(2) M. V. Lebour, *The planktonic Diatoms of northern seas*, London, 1930.

(*Station Biologique de Roscoff, Finistère et Laboratoire de Biologie végétale marine, Faculté des Sciences, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Un second facteur cytoplasmique infectant chez le* Pestalozzia annulata. Note (*) de MM. **Jean Chevaugeon** et **Séverin Digbeu**, présentée par M. Roger Heim.

Chez le *Pestalozzia annulata*, la sénescence peut coexister avec la modification reconnue antérieurement. Ces transformations, toutes deux transmises par le cytoplasme, sont séparées et perdues dans des conditions précises.

Les caractères morphologiques des thalles issus de conidies ne peuvent être maintenus indéfiniment stables par simple transfert de mycélium sur le milieu de culture habituel (malt à 2 %). On sait déjà que des secteurs envahissants faits d'hyphes couchées et pigmentées de roux apparaissent régulièrement [1]. Mais cette modification, qui peut être considérée comme une forme différenciée succédant à la forme normale de jeunesse, n'est pas seule en cause : les filaments sont également susceptibles d'entrer en sénescence, comme ceux du *Podospora anserina* [4], et cette nouvelle transformation fait à la longue échouer les repiquages de mycélium.

La perte du clone est prévisible, à plus ou moins longue échéance selon le génotype, dès que la vitesse de croissance radiale diminue et des courbes de longévité comparables à celles dressées pour le *P. anserina* [3] peuvent être établies. Le ralentissement puis l'arrêt de l'extension font bientôt apparaître dans le contour circulaire du thalle des échancrures qui s'élargissent tangentiellement et se rejoignent. Plus tard, des poussées mycéliennes désordonnées s'échappent des cultures sénescentes; lorsqu'elles s'arrêtent à leur tour, d'autres leur succèdent, jusqu'à l'arrêt définitif; il n'intervient généralement qu'après plusieurs transferts.

La sénescence des hyphes est rendue visible par la mort du protoplasme ou par son éjection après éclatement des parois; les membranes présentent cependant les réactions de la chitine et de la cellulose. Les premiers articles morts sont fréquemment situés à l'apex; les rameaux contigus sont progressivement atteints, puis les filaments voisins et dans ce dernier cas la mort survient habituellement à la suite d'anastomoses latérales. Mais des tronçons vivants subsistent au sein des plages mortes; certains sont à l'origine des poussées mycéliennes successives.

Les deux *transformations* du mycélium *normal* en mycélium *modifié* ou *sénescent* présentent en commun plusieurs caractères essentiels.

L'apparition des deux phénomènes est aléatoire. Leurs fréquences peuvent être appréciées par le nombre des repiquages possibles avant qu'on les observe. Dans le cas de la souche sauvage il suffit de 12 transferts à 48 h d'intervalle pour que toutes les cultures ultérieures soient modifiées, tandis que les premiers signes de sénescence ne sont visibles en moyenne qu'après 26 transplantations.

La modification et la sénescence sont contagieuses. Les anomalies de croissance sont transmissibles par anastomose à l'aide des mêmes techniques et avec la même efficacité que la modification [1]. La vitesse de cette transmission atteint 2,5 mm/h dans les deux cas.

Les deux « informations » sont transportées par le cytoplasme. La continuité des deux thalles donneur et receveur est une condition indispensable au succès des infections expérimentales mais entre clones « marqués » [1] l'information est reçue sans le secours d'échanges de noyaux.

La fréquence de la modification étant nettement plus élevée les troubles de croissance lui font habituellement suite. Les deux transformations ne s'excluent pas : un thalle peut être à la fois modifié et sénescent. Mais elles ne sont pas interdépendantes : un thalle normal peut être arrêté dans son extension, spontanément ou par infection expérimentale. L'association des deux transformations est cependant régulièrement rompue par l'intervention de plusieurs mécanismes et certains d'entre eux assurent le retour du clone à sa forme normale originelle.

La modification est perdue par les petits semis. Les semis comportant de nombreux filaments permettent de maintenir associés les deux états modifié et sénescent au cours des transferts de milieu nutritif épuisé à milieu neuf. Mais au-dessous d'une dimension critique du semis modifié, les cultures obtenues présentent toutes la forme jeune normale et ne gardent aucun « souvenir » de la différenciation perdue : elles sont capables de l'acquérir *de novo* avec la probabilité caractéristique du clone. Par contre, si l'on découpe un filament sénescent en tronçons courts leur transplantation échoue ou bien conduit soit à des thalles sénescents, avec tous les intermédiaires entre la croissance à peine ralentie et la croissance presque suspendue, soit à des thalles normaux.

La sénescence est seule présente dans les articles très jeunes ou très âgés. Lorsqu'on prélève quotidiennement des semis échelonnés sur tout le rayon de thalles modifiés, la morphologie des cultures obtenues montre que cette transformation n'affecte jamais la périphérie en croissance et que son caractère contagieux disparaît des régions édifiées depuis plus de dix jours : l'ensemble des semis capables de transmettre la modification forme donc une zone annulaire comprise entre une frange non modifiée et un disque central dédifférencié dont le diamètre va croissant. La même expérience répétée sur des thalles sénescents révèle la présence de cette autre transformation jusqu'au sommet des filaments et sa persistance dans les articles âgés.

La modification est seule sensible à la malnutrition. Alors que le mycélium modifié fait constamment et totalement retour à l'état normal après un passage de quelques jours sur un milieu nutritif pauvre (malt à 1 °/₀₀), les thalles sénescents placés dans les mêmes conditions croissent bien à une vitesse proche de celle des témoins normaux mais ils révèlent à nouveau leur caractère propre dès retour sur un milieu riche.

Les conidies ne transmettent que la sénescence. De plusieurs milliers de conidies mises à germer isolément ou en groupe aucune n'a jamais donné naissance à un thalle d'emblée modifié bien que les plages mycéliennes sur lesquelles s'étaient formées les fructifications fussent elles-mêmes différenciées. La même expérience conduite avec des semis monospores prélevés sur des thalles sénescents ne fournit que 20 à 33 % de cultures jeunes normales; le reste des spores ou bien ne germe pas ou bien manifeste un début de germination tôt stoppé ou encore donne naissance à des cultures dont la croissance est plus ou moins ralentie. Lorsqu'un clone porte les deux transformations réunies, la reproduction asexuée conduit toujours à la perte totale de la modification par toutes les cultures-filles, tandis que la sénescence est inégalement répartie : toutes ne sont pas complètement rajeunies.

L'ensemble des observations rapportées ici montre qu'il y a des degrés dans la sénescence tandis que deux états seulement, normal ou modifié, sont alternativement réalisés. Les faits laissent le choix entre une ségrégation et une réversion pour expliquer le retour de l'état sénescent à l'état normal mais la première de ces deux possibilités est clairement éliminée lors du retour de l'état modifié à l'état normal.

Chez le *P. annulata*, comme chez d'autres champignons ([2]), ([4]), l'une ou l'autre des transformations apparaît, disparaît sans laisser de traces et réapparaît avec toujours la même fréquence. Que leur caractère contagieux soit lié à leur transmission par le cytoplasme n'implique pas nécessairement le gain ou la perte de particules cytoplasmiques auto-reproductibles. Il est, d'autre part, évident qu'aucun élément du matériel génétique n'est définitivement perdu par le clone. Mais il n'est pas exclu que certaines parties de ce matériel puissent être activées ou inhibées lors des transformations.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) J. Chevaugeon et C. Lefort, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.
([2]) G. Lindberg, *Phytopathology*, 49, 1959, p. 29.
([3]) D. Marcou, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 895.
([4]) G. Rizet, D. Marcou et J. Schecroun, *Bull. Soc. Fr. Phys. vég.*, 4, 1958, p. 136.

(*Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Service de Botanique, Laboratoire de Génétique Physiologique du C. N. R. S.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur l'infrastructure du chromatoplasma des Cyanophycées.* Note de Mlle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

La fixation au permanganate de potassium révèle, dans le chromatoplasma des Cyanophycées, une structure périodique triple dont l'image électronique est formée de deux lignes marginales fines de 20 à 25 Å et d'une ligne centrale d'une épaisseur sensiblement double, l'ensemble mesure de 160 à 180 Å, ce qui correspond à la dimension du couple de lamelles observé après fixation osmique. On peut admettre que cette structure triple représente deux « *unit membranes* » selon la définition de Robertson. Ces résultats permettraient de mieux comprendre les rapports spatiaux et énergétiques entre les phycobilines et la chlorophylle A.

L'appareil plastidial des Cyanophycées, ou chromatoplasma, révèle en microscopie électronique, une structure lamellaire complexe à laquelle sont liés les pigments photosynthétiques caractéristiques de ces Algues [Drews et Niklowitz (1) et Lefort (2)].

Dans les diverses espèces que nous avons étudiées, Lefort (2), on peut distinguer après fixation osmique, dans la zone pariétale des cellules, des couches de lamelles denses aux électrons (*L. Chr.*, *fig.* 1 et 2). Chaque couche a été décrite comme un couple de membranes de 30 à 40 Å séparées par 100 Å environ; l'épaisseur du couple varie de 160 à 180 Å. En coupe longitudinale, au niveau des cloisons intermédiaires (*Cl. i.*, *fig.* 1) ces feuillets parallèles, indépendants les uns des autres, semblent se replier sur eux-mêmes (profil en « doigt de gant »). En coupe transversale (*fig.* 2), les couches lamellées du chromatoplasma paraissent cerner le centroplasma (*C*, *fig.* 2) dont la structure densément granuleuse est due à la présence de nombreux ribosomes (*r*, *fig.* 1 et 2).

Les mêmes genres de Cyanophycées (*Phormidium*, *Oscillatoria*, *Anabæna*) fixés au permanganate de potassium, et inclus dans l'araldite, Glauert (3), nous ont fourni des images assez différentes (comparer les figures 2 et 3). La figure 3 correspond à une coupe transversale dans un filament de *Phormidium inundatum*. La fixation au permanganate n'a pratiquement laissé intactes que les structures lamellaires, mettant particulièrement bien en évidence le chromatoplasma (*L. Chr.*, *fig.* 3).

Certaines inclusions comme les globules lipidiques (*Gl. l*, *fig.* 3) ont été dissoutes, tandis que d'autres ont un contraste fortement diminué (comparez *Z*, *fig.* 1 et 3). Après ce type de fixation, les ribosomes du centroplasma ne sont plus visibles.

A un plus fort grossissement (*fig.* 4 et 5), les lamelles du chromatoplasma, régulièrement espacées de 300 à 400 Å, apparaissent formées de trois lignes denses étroitement associées. Les lignes marginales (*L. m*, *fig.* 4 et 5) n'excèdent pas 20 à 25 Å et sont séparés de la ligne centrale (*L. c.*) dont le diamètre est double, par une zone claire de 40 Å, l'ensemble mesure de 160 à 180 Å, ce qui correspond à l'épaisseur du couple lamellé observé après

fixation osmique (comparer les figures 5 et 6). Ces différentes images fournies par les deux types de fixation sont-elles conciliables ?

On sait que, pour d'autres structures lamellaires comme la myéline [Robertson, 1958 ([4])] et les rhabdomes des Arthropodes [Moody et Robertson, 1960 ([5])] de semblables différences ont déjà été remarquées.

Au début du phénomène de myélinisation, Robertson avait pu observer, après fixation au permanganate, la même structure triple que nous venons de décrire dans le chromatoplasma des Cyanophycées. Son étude lui avait permis de définir la plus petite unité membranaire ou « *unit membrane* », composée de deux lignes denses de 20 Å, distantes de 35 Å. Ce couple de 75 Å constituerait la structure caractéristique de base de toutes les membranes cellulaires (*fig.* 7 *a*). Quand deux « *unit membranes* » viennent en apposition comme lors de l'enroulement de la cellule de Schwann, leurs surfaces en contact forment un feuillet central épais *L. c.*, tandis que les bords externes constituent les lignes marginales fines *L. m.* (*fig.* 5 et 7 *b*). Ces membranes composées à structure triple que révèle clairement et très régulièrement la fixation permanganatée sont parfois, mais plus rarement visibles après fixation osmique, sans doute parce que la ligne centrale *L. c.* est mal préservée ou qu'un gonflement intervenant à son niveau en écarte les deux lames (comparer les figures 7 *b* et 7 *c*). Cette disposition périodique triple a également été retrouvée dans les rhabdomes des Arthropodes fixés au permanganate [Moody et Robertson, 1960 ([5])], tandis que dans ces mêmes organes, la fixation osmique n'avait antérieurement révélé qu'un couple de membranes [Fernandez Moran, 1958 ([6])]. Dans ces trois cas étudiés, myéline, rhabdome d'insectes, chromatoplasma, et quel que soit le fixateur employé, la période de répétition de la structure lamellaire garde une valeur de 160 à 180 Å (comparer les figures 7 *b* et 7 *c*).

En effet, les « *unit membranes* » de 75 Å ne sont jamais décollées : leurs éléments sont donc fortement liés et formés de molécules hydrophobes, tandis que, lorsqu'un gonflement intervient, il a lieu *entre* les deux « *unit membranes* », donc au niveau de molécules hydrophyles. Si l'on adopte le schéma proposé par Finean ([7]) et par Robertson ([8]) chaque « *unit membrane* » (*fig.* 7 *a*) serait formée d'une couche bimoléculaire de lipides orientés, recouverts extérieurement par une couche de molécules non lipidiques, sans doute des protéines.

Il nous semble possible, partant de ce schéma, de proposer à titre d'hypothèse de travail, le schéma de la figure 7 *b* pour la structure moléculaire des lamelles du chromatoplasma des Cyanophycées. Dans le cadre de celui-ci on peut alors supposer que les molécules de chlorophylle A sont situées dans la couche lipidique des lamelles tandis que le complexe chromoprotéidique à phycobiline constituerait les feuillets hydrophiles.

Cette répartition des molécules de pigments permettrait peut-être d'expliquer le taux élevé du transfert d'énergie entre les phycobilines et la

chlorophylle A. Ces conclusions d'ordre structural seraient en accord avec les expériences sur la fluorescence et l'action du spectre de la photosynthèse qui semblent démontrer, chez les Cyanophycées, une association spatiale étroite entre les phycobilines et la chlorophylle A Giraud (8).

Fig. 1 (G × 101 500). — Fixation tétroxyde d'osmium. Coupe longitudinale dans un filament d'*Oscillatoria brevis* au niveau d'une cloison transversale ou septeum (*Cl. i.*). On distingue la membrane *Me*, les feuillets doubles du chromatoplasma *L. Chr.* dont on peut observer les extrémités refermées en « doigt de gant » au niveau des flèches. Le centroplasma *C* est caractérisé par l'abondance de ribosomes *r* et la présence d'inclusions *Gl. I* et *Z* de densités électroniques différentes. La cloison intermédiaire bien visible est formée par l'invagination de la membrane cellulaire, la couche interne de la membrane *p. e.* formant les deux pellicules marginales tandis que la couche moyenne de la membrane cellulaire participe à la formation de la couche centrale *m. c.*

Fig. 2 (G × 38 700). — Fixation tétroxyde d'osmium, métacrylate. Coupe transversale dans un article d'*Anabæna torulosa*. Les lamelles doubles du chromatoplasma cernent le centroplasma *C* de structure densément granuleuse.

Fig. 3 (G × 38 700). — Fixation permanganate de potassium et inclusion dans l'araldite. Coupe transversale dans un filament de *Phormidium inundatum*. Les lamelles du chromatoplasma sont bien mises en évidence tandis que la structure du centroplasma a presque complètement disparu. *Gl.* 1, globules lipidiques dissous; *Z*, inclusions non déterminées. (Comparer cette image à la figure 1.)

Fig. 4 (G × 94 500). — Permanganate, araldite. *Phormidium inundatum*, coupe transversale. Tandis que la structure de la membrane cellulaire est moins bien conservée (comparer avec la figure 1), les lamelles du chromatoplasma très contrastée, apparaissent régulièrement espacées les unes des autres et formées de trois lignes denses.

Fig. 5 (G × 132 500). — Détail des lamelles, après fixation au permanganate des lamelles du chromatoplasma de *Phormidium inundatum*. On distingue la structure triple caractéristique composée de deux lignes fines marginales de 20 à 25 Å et une ligne centrale dense de 45 à 50 Å d'épaisseur (comparer avec la figure 7 *b*).

Fig. 6 (G × 132 500). — Détail des lamelles après fixation osmique et inclusion dans le métacrylate. On distingue seulement un couple de lamelles osmiophiles de chacune 30 à 40 Å séparées par 100 Å (voir *fig.* 7 *c*).

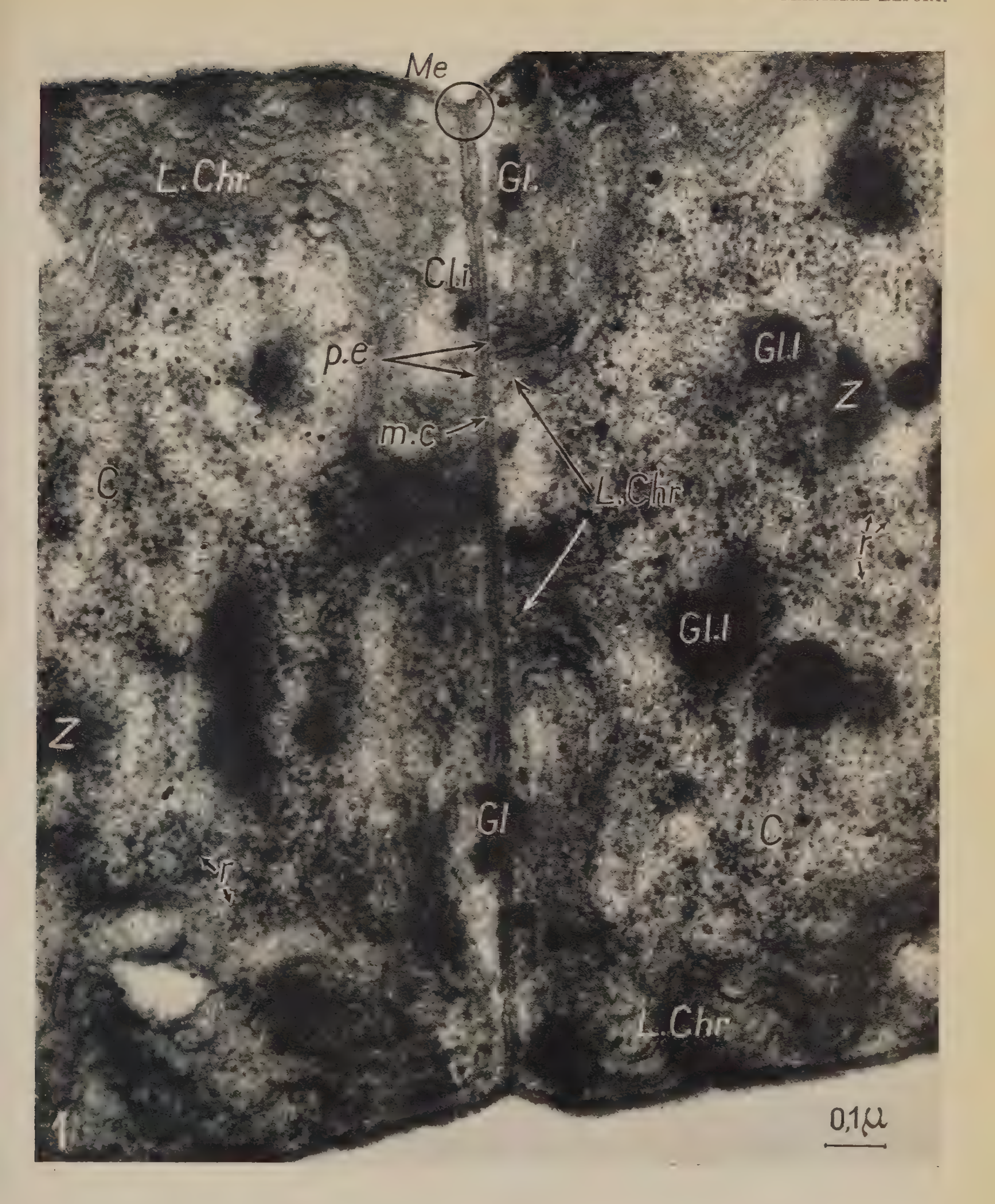
Fig. 7 *a*. — « *Unit membrane* » de Robertson, *à gauche*, schéma de l'image électronique fournie par le couple de lamelles; *à droite*, interprétation au niveau moléculaire de la structure de ces lamelles (*P*, couche de protéines; *L*, lipides dont la forme en diapason simule les doubles liaisons).

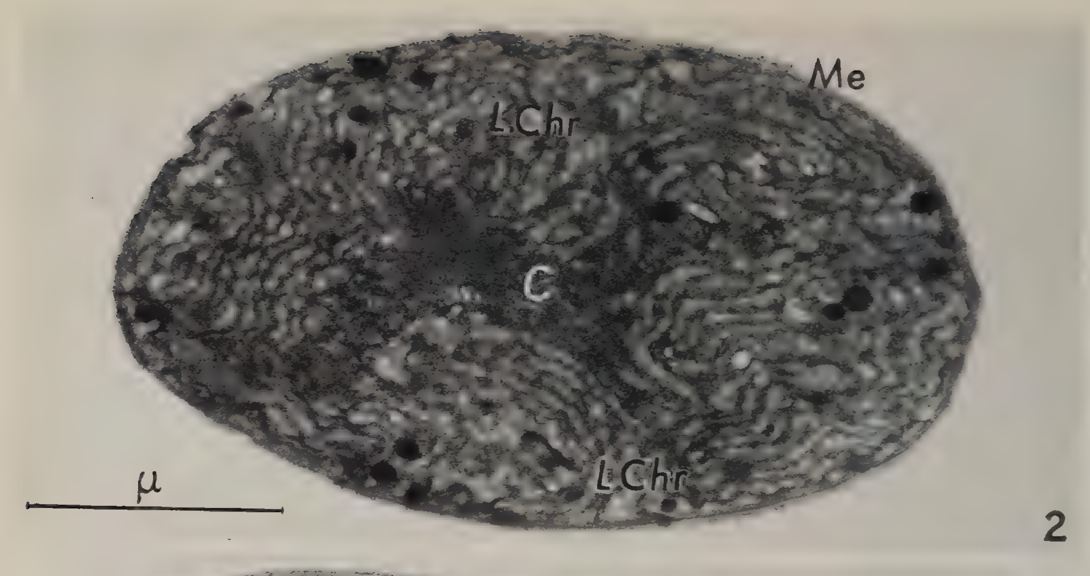
Fig. 7 *b*. — Combinaison de deux « *unit membranes* » après fixation au permanganate fournissant l'image d'une structure triple. Les bords des « *unit membranes* » étroitement associés correspondent à la ligne centrale dense *L. c.* de 40 Å tandis que les bords externes forment les lignes marginales fines.

Fig. 7 *c*. — Combinaison de deux « *unit membranes* » après fixation au tétroxyde d'osmium fournissant l'image d'un couple de membranes.

(1) G. Drews et W. Niklowitz, *Arch. Mikrob.*, 24, 1956; 25 et 27, 1957.
(2) M. Lefort, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1525.
(3) G. H. Glauert, *J. B. B. C.*, 4, nº 2, 1958, p. 191.
(4) J. D. Robertson, *IVe Congrès de Microscopie électronique*, 1958, p. 158-171.
(5) M. F. Moody et J. D. Robertson, *J. B. B. C.*, 7, nº 1, 1960, p. 87-91.
(6) H. Fernandez-Moran, *Exp. Cell. Res.*, 1958, Suppl. 5, p. 586.
(7) J. B. Finean, *Exp. Cell. Res.*, 6, 1953, p. 283.
(8) Giraud, non publié.

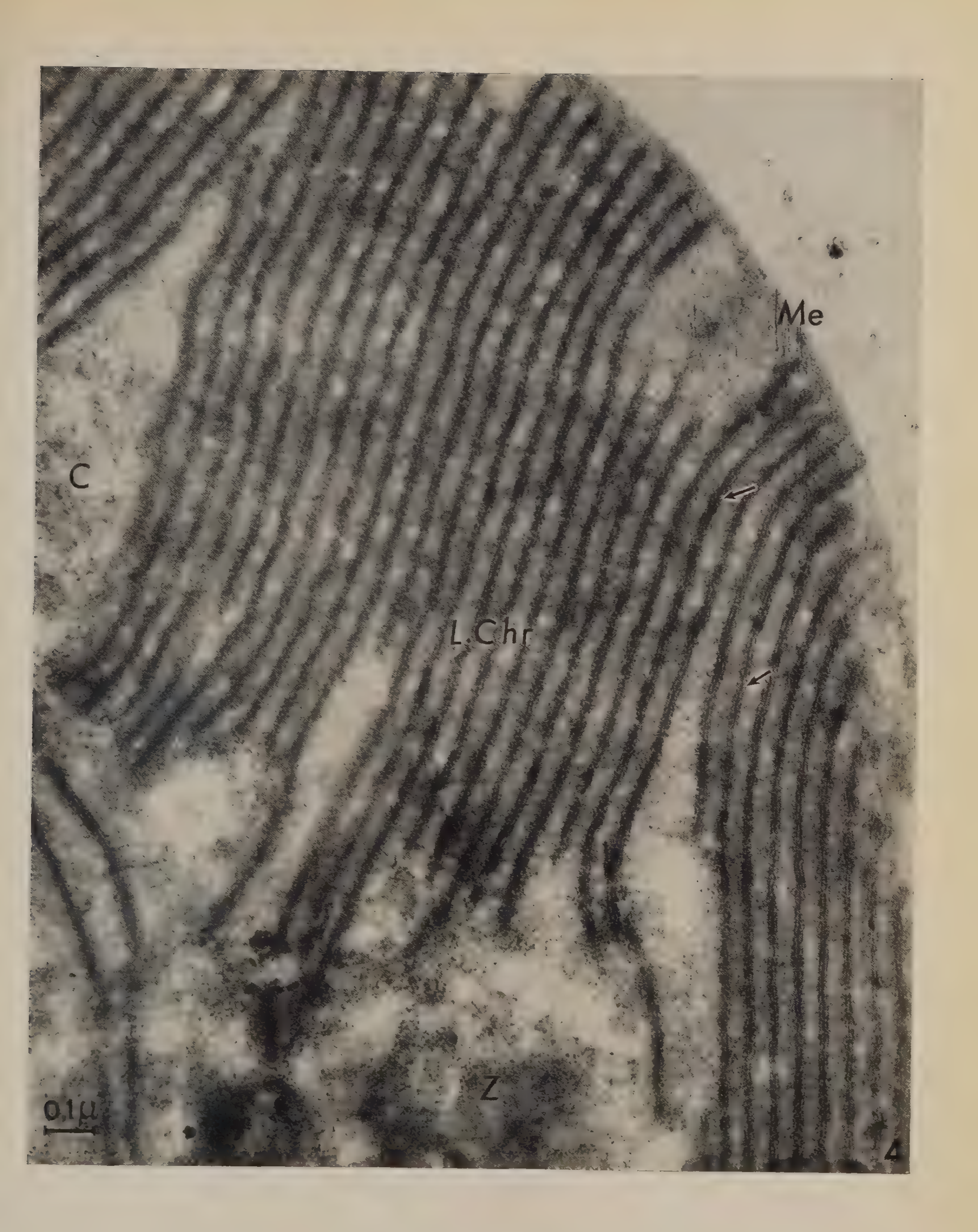
(*Laboratoire de Biologie végétale de la Sorbonne.*)


Me
L.Chr
Gl.
Cl.i
p.e
m.c
Gl.I
Z
C
L.Chr
r
Gl.I
Z
Gl
C
r
L.Chr
1
0,1μ



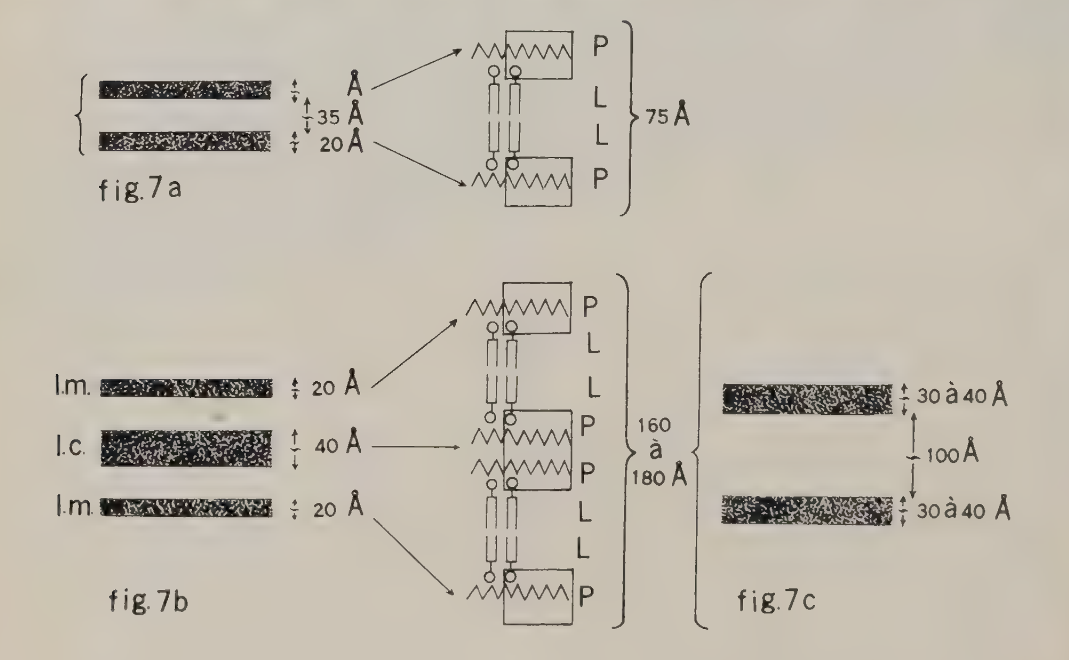
2

3


Me
C
L.Chr
Z
0.1µ
4


L.c
L.m
0,1 μ
5


0,1 μ
6


Å
35 Å
20 Å
P
L
L
P
75 Å
fig. 7a
l.m.
20 Å
l.c.
40 Å
l.m.
20 Å
P
L
L
P
P
L
L
P
160
à
180 Å
30 à 40 Å
100 Å
30 à 40 Å
fig. 7b
fig. 7c

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur des formations cytoplasmiques inframicroscopiques et leurs rapports avec les membranes intercellulaires, dans la jeune racine d'*Allium cepa *L.* (*Liliacées*). Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au début de la germination d'*Allium cepa*, des digitations inframicroscopiques du cytoplasme s'observent dans les multiples excroissances membranaires contre lesquelles s'applique la pellicule ectoplasmique. Ces papilles sont transitoirement abondantes surtout dans le cas de membranes ténues qui s'épaississent.

Grâce aux techniques électroniques, on décèle deux systèmes membranaires différents dans la racine d'*Allium cepa*, au début de la germination. On reconnaît d'abord les fines cloisons cellulaires, visibles en microscopie photonique. Au microscope électronique, elles se montrent parfois hétérogènes. La lamelle moyenne (*fig.* 1, *lm*) apparaît plutôt grisâtre et, éventuellement striée; aux angles de certaines cellules, elle est percée d'espaces intercellulaires (*ei*), qui existaient dans l'embryon, et qui persistent transitoirement au début de la germination [1]. De part et d'autre de la membrane, les profils des pellicules ectoplasmiques ont parfois un contour sinueux, indiquant que leur surface est fortement mamelonnée. Dans ces excroissances membranaires, se trouvent des groupes de digitations allongées, non ramifiées (*dg*), qui dépendent du cytoplasme, dont elles sont de fines expansions (*fig.* 3, 5 et 6). Le sommet de ces papilles, souvent renflé, est à l'intérieur du mamelon.

Certaines cellules possèdent aussi de très fines membranes transversales, que leur ténuité ne permet peut être pas de déceler facilement avec le microscope photonique. Les pellicules ectoplasmiques qui se trouvent de part et d'autre de ces cloisons restent en contact étroit avec les substances d'élaboration membranaire qui, en s'accumulant localement, constituent des excroissances analogues à celles déjà décrites. Les dimensions de ces nodules peuvent atteindre 0,5 μ (*fig.* 3). On y distingue fréquemment les deux séries de papilles qui dépendent des deux cytoplasmes voisins et qui s'entremêlent dans le contenu clair des produits membranaires en formation.

D'autres membranes analogues, légèrement plus épaisses, montrent une lamelle moyenne distincte, et, de part et d'autre, des excroissances d'élaboration membranaire irrégulièrement réparties. Entre ces nodules, la cloison est pratiquement réduite à une couche moyenne très mince, contre laquelle s'appliquent les deux pellicules ectoplasmiques. Les excroissances ne se correspondent pas forcément d'une cellule à l'autre; il arrive même qu'elles soient toutes d'un même côté (*fig.* 4), comme s'il s'agissait d'une polarité de croissance. Les prolongements cytoplasmiques qu'on voit dans les nodules sont parfois étirés, prenant l'aspect de chapelets (*fig.* 4, *dg*).

Ils ne sont pas constants, et jusqu'ici, n'ont été décelés que dans des cellules dont le cytoplasme est parsemé de petites vacuoles rondes et de nombreuses inclusions huileuses (*fig.* 1, 2, 3 et 4, *ih*). Les saccules golgiens, très serrés, portent des vésicules exiguës (*dc*). Les crêtes mitochondriales restent peu développées, ce qui indique un état très méristématique. Les grains ribonucléoprotéiques sont extrêmement serrés. Ce type cellulaire, rencontré au début de la germination, est transitoire.

Quand la jeune ébauche de membrane s'épaissit, sa surface, d'abord extrêmement mamelonnée, tend à s'aplanir, comme si les régions primitivement ténues s'étaient accrues, rattrapant celles précocement renflées. A ce stade, de nombreux canalicules cytoplasmiques persistent. Ces tractus sinueux, sans orientation générale précise, sont indépendants des plasmodesmes (*pl*).

En conclusion, au début de la germination, les cellules radiculaires d'*Allium cepa* manifestent une activité très particulière d'élaboration de substances membranaires. Elle donne lieu à des figures inhabituelles, différentes de celles qui, plus tard, traduiront la formation des nouvelles cloisons intercellulaires, dans le phragmoplaste, à la suite de chaque mitose.

Explication des figures.

Cellules du méristème radiculaire d'*Allium cepa* au début de la germination.

Fig. 1. — Membrane transversale (*mt*) plus ténue que les autres (*m*). Nombreuses excroissances membranaires (*ex*), avec des digitations (*dg*) de nature cytoplasmique. Grains ribonucléoprotéiques (*gr*), et inclusions huileuses (*ih*) particulièrement abondants. *lm*, lamelle moyenne; *ei*, espace intercellulaire.

Fig. 2. — Membrane transversale en voie d'épaississement (*mt*), avec excroissances (*ex*) contre lesquelles s'appliquent les deux pellicules ectoplasmiques. *dc*, dictyosome; *mi*, mitochondrie.

Fig. 3. — Dans une membrane très fine, une zone spécialement mince sépare deux groupes d'excroissances (*ex*) dans lesquelles des digitations (*dg*) nombreuses, renflées à l'extrémité, proviennent des deux cytoplasmes voisins; *ec*, pellicule ectoplasmique.

Fig. 4. — Seule, une des deux pellicules ectoplasmiques marque, par ses sinuosités, l'existence de protubérances membranaires (*ex*), où subsistent des digitations effilées (*dg*).

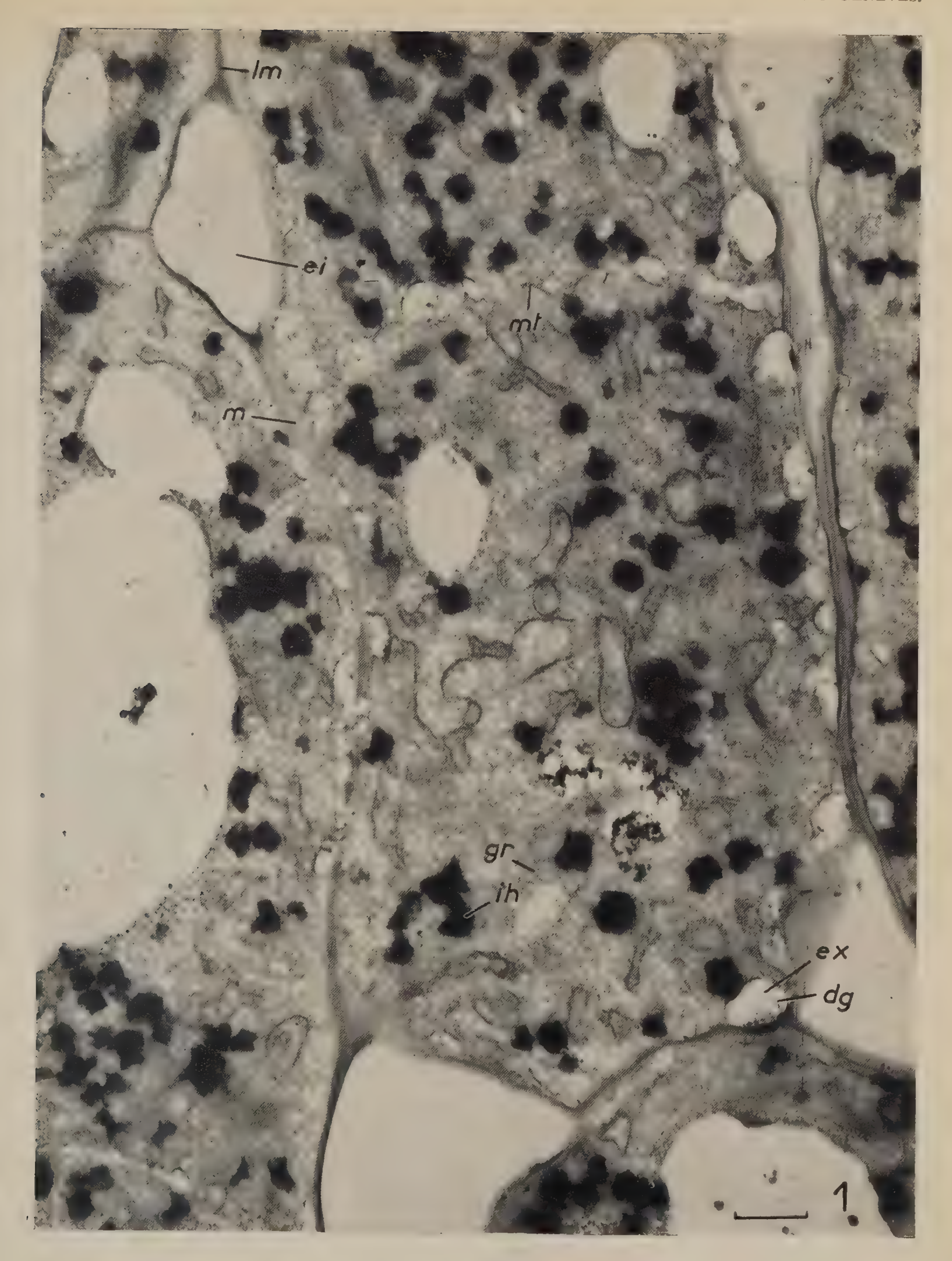
Fig. 5. — Zone de contact entre une membrane ténue (*mt*) et une autre, plus épaisse. De part et d'autre de la lamelle moyenne (*lm*), des excroissances se répartissent irrégulièrement. Les expansions cytoplasmiques (*dg*), longues et multiples, sinuent dans les mamelons que limitent les pellicules ectoplasmiques (*ec*).

Fig. 6. — Membrane ayant acquis une certaine épaisseur; les pellicules ectoplasmiques ont un tracé assez régulier, indice d'un certain aplanissement de la surface membranaire. Des digitations sinuent à l'extérieur de la pellicule ectoplasmique; *pl*, plasmodesme.

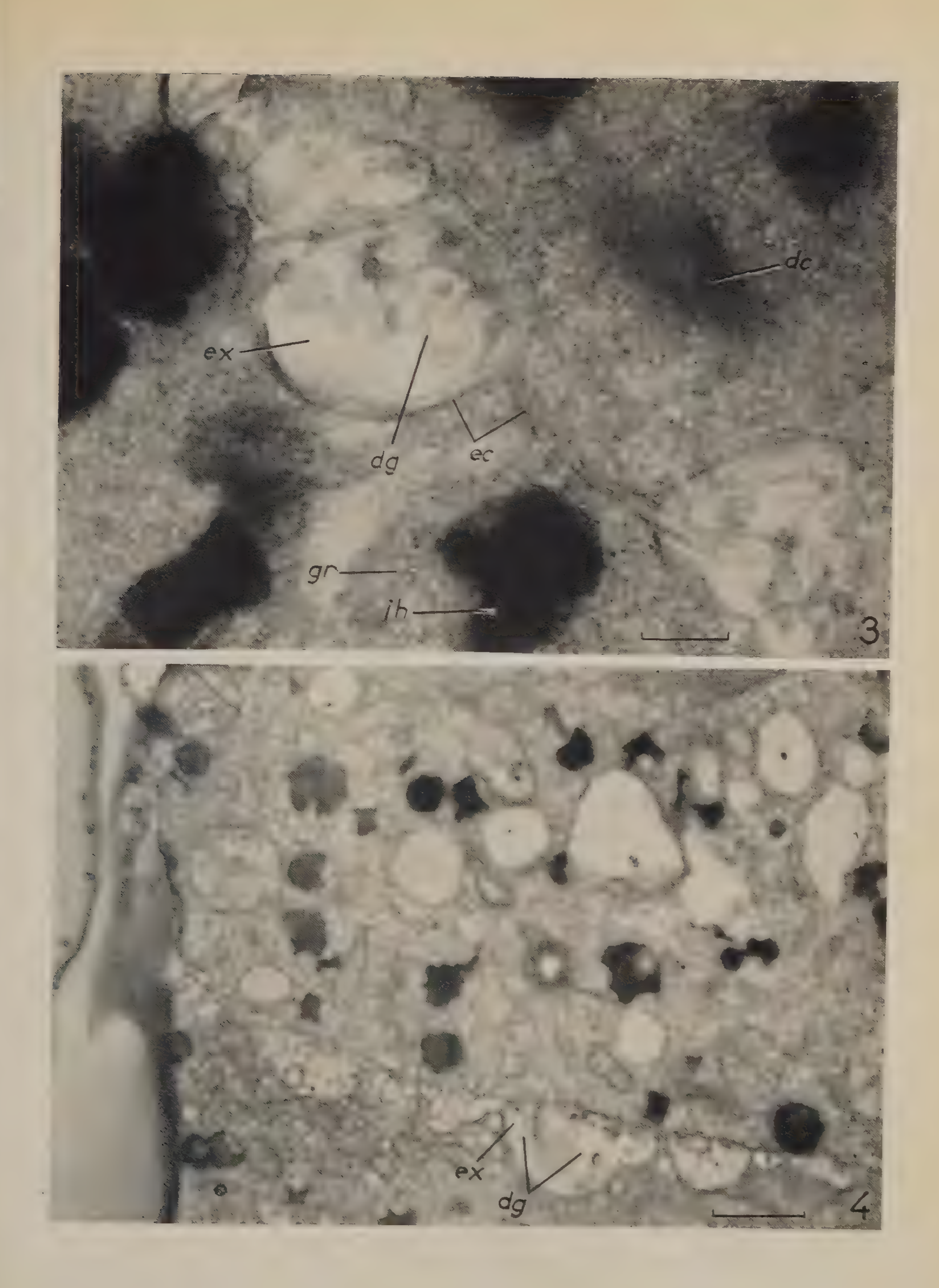
Le trait placé au bas de chaque figure représente
soit 1 μ (*fig.* 1, 2 et 4), soit 0,2 μ (*fig.* 3, 5 et 6).

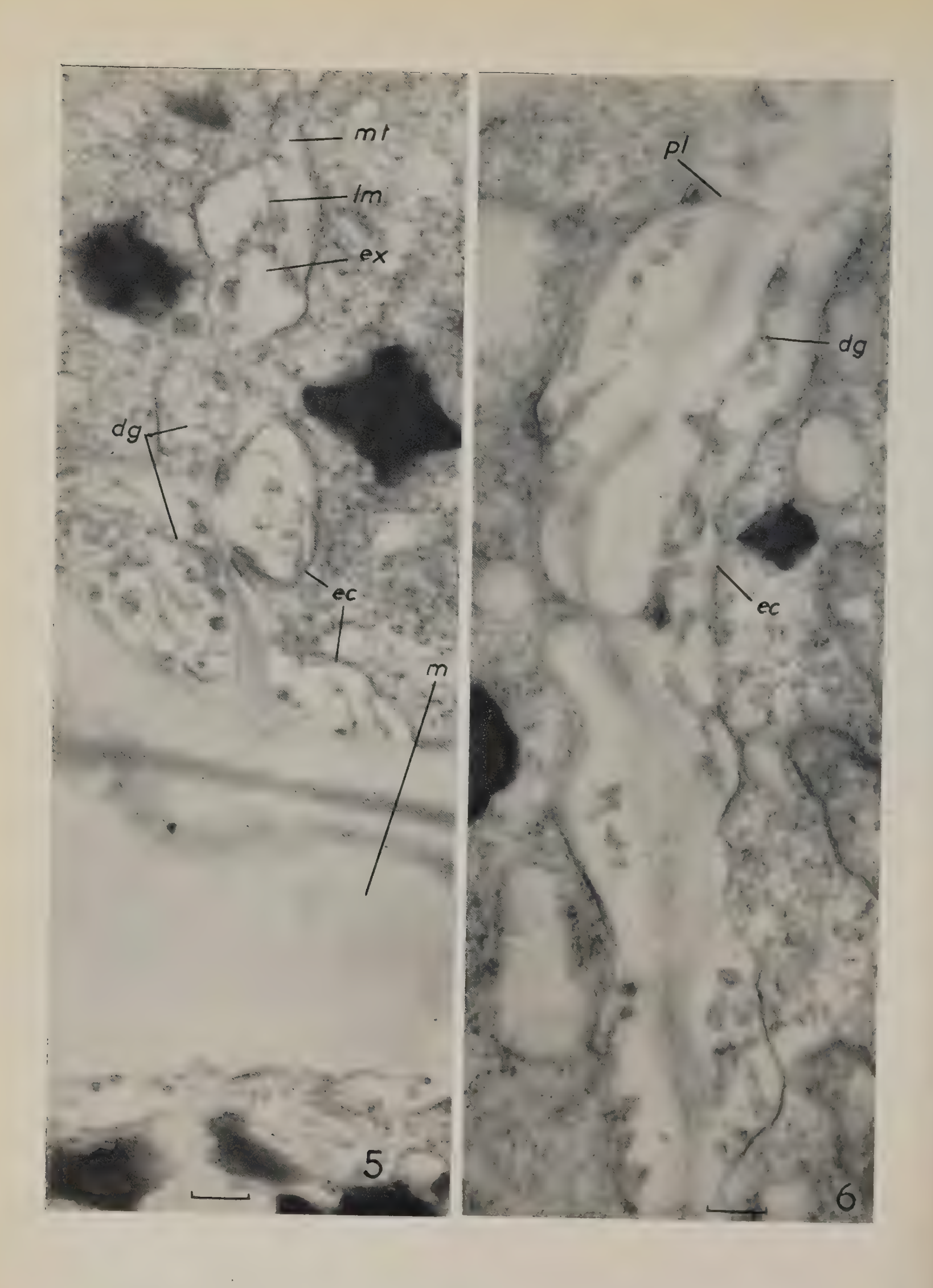
(1) L. Genevès, *Rev. Cyt. Biol. Vég.*, 18, 1957, p. 235.

(*Laboratoire de Microscopie électronique de l'École Normale Supérieure.*)


lm
ei
mt
m
gr
lh
ex
dg
1


m
mt
ex
mi
dc
2


dc
ex
dg
ec
gr
jh
3
ex
dg
4


mt
lm
ex
dg
ec
m
5
pl
dg
ec
6

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Origine et évolution du système vacuolaire dans la racine de* Triticum vulgare; *relation avec l'ergastoplasme.* Note de M. **Roger Buvat** et Mme **Anne Mousseau**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La microscopie électronique permet de préciser les observations classiques relatives à l'évolution des vacuoles, et de les voir naître à partir d'un système de membranes plasmiques très ressemblant à l'ergastoplasme, mais sans grains R. N. P. et contractant des rapports discontinus avec ce dernier système.

Dans de précédentes publications ([1]), ([2]), l'un de nous a considéré le système vacuolaire des cellules végétales comme une différenciation particulière du réticulum endoplasmique ou ergastoplasme. Deux autres opinions ont été émises quant à l'origine des vacuoles. K. Muhlethaler ([3]) décrit la formation, à même le cytoplasme, d'enclaves liquides qui s'entoureraient, ultérieurement à leur naissance, de la membrane vacuolaire. D'autre part, K. Porter ([4]) considère que les vacuoles naissent indépendamment du réticulum endoplasmique, dans la racine d'*Allium cepa*. Ces divergences nous ont engagés à reprendre nos recherches en comparant, dans le périblème de la racine de Blé, les résultats de fixations osmiques et permanganiques aux observations vitales après coloration au rouge neutre.

Dans les cellules encore fortement méristématiques, le rouge neutre décèle d'abord un système finement réticulaire, portant çà et là des renflements (*fig.* 1, 2 et 3). En peu de temps, ce système se gonfle par altération.

En microscopie électronique, les mêmes cellules montrent, à côté de l'ergastoplasme, des systèmes réticulaires limités par des membranes simples, apparemment semblables aux membranes ergastoplasmiques, mais enfermant une substance dense, tant après la fixation osmique qu'après l'action du permanganate (*fig.* 5 et 7, *v*). De plus, ces membranes ne portent pas de grains ribonucléoprotéiques (R. N. P.). Les espaces qu'elles limitent sont plus ou moins étroits, souvent étoilés en section, et leurs prolongements constituent des profils semblables à ceux de l'ergastoplasme, notamment après la fixation au permanganate (*fig.* 6, 7 et 8, *f*). L'étude d'un grand nombre de sections nous a permis de conclure que ces fins prolongements ne sont que *rarement* en continuité avec l'ergastoplasme banal, mais que des raccordements *doivent cependant se produire temporairement* (*fig.* 7 et 8, flèches). Dans les cas où nous avons observé cette continuité, l'ergastoplasme se trouvait d'ailleurs sous une forme *particulièrement réticulée* qui n'est pas non plus constante (*fig.* 7 et 8). La fixation étant aussi convenable que dans les autres cas (*fig.* 8) nous avons rejeté l'idée d'interpréter ces structures comme des artefacts. Les structures réticulaires denses semblent homologues des « dense vacuoles » décrites par Porter et Machado ([5]), comme des inclusions « non identifiées », dans les racines d'*Allium cepa.*

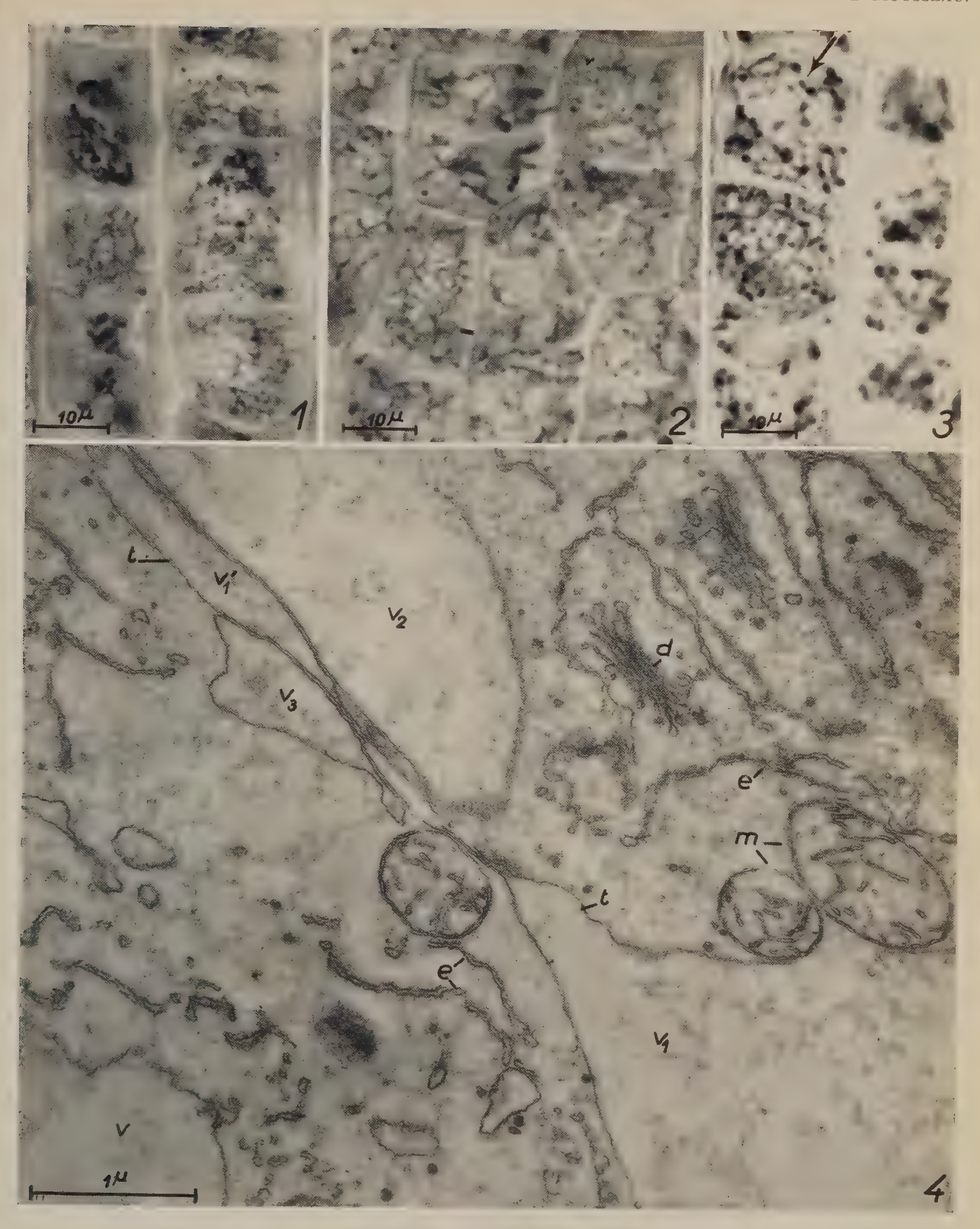
L'évolution de telles inclusions, au cours du début de la différenciation des cellules corticales des racines de Blé, suivie en comparant la coloration vitale et les images électroniques, permet de les identifier aux vacuoles naissantes. On constate, en effet, que ces inclusions s'hypertrophient et que, parallèlement, leur contenu devient de moins en moins dense aux électrons, notamment après la fixation au permanganate (*fig.* 4 et 8). Bientôt, se trouve réalisé, sous forme d'outres à contenu plus clair que le cytoplasme, mais d'aspect plus ou moins spongieux, le stade classique où les vacuoles se pressent les unes contre les autres. Ces enclaves sont toujours limitées par une fine pellicule plasmique *simple*, qui représente le « tonoplaste » de Hugo de Vries. Ces pellicules s'appliquent si étroitement les unes contre les autres qu'elles paraissent constituer des membranes doubles, entre lesquelles ne subsiste plus de cytoplasme. Ce faux-semblant n'est que le prélude à la fusion en une seule vacuole, dont le « tonoplaste » est toujours une membrane simple, analogue à la membrane qui limite les espaces de l'ergastoplasme.

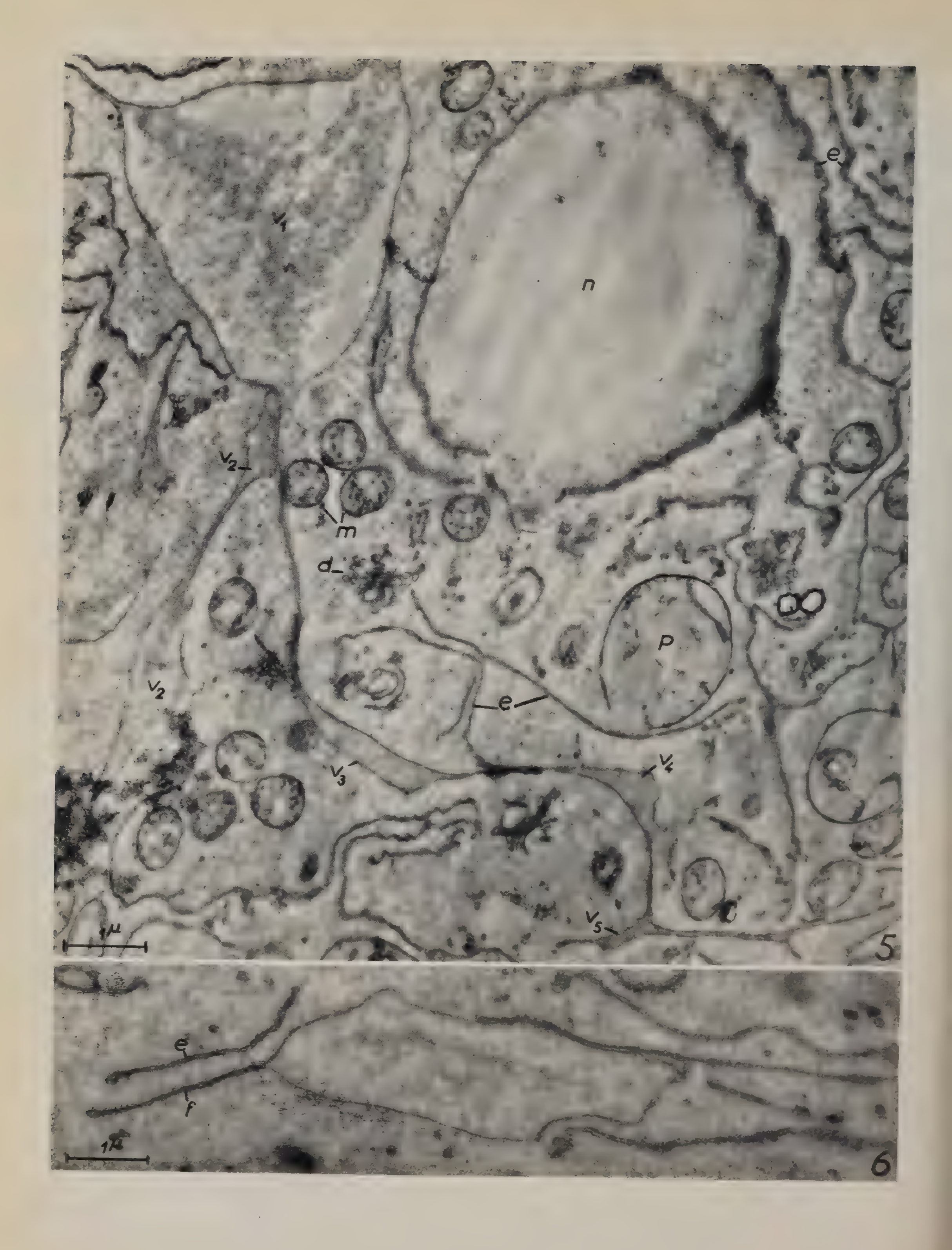
On constate d'ailleurs que, *tout au long de cette évolution*, les vacuoles conservent çà et là des *prolongements tubulaires ou en nappes aplaties*, qui demeurent analogues aux structures ergastoplasmiques (*fig.* 8, *f*), mais qui manifestent précocement une tendance à se rapprocher assez étroitement pour donner, à faibles grandissements, l'impression d'une continuité.

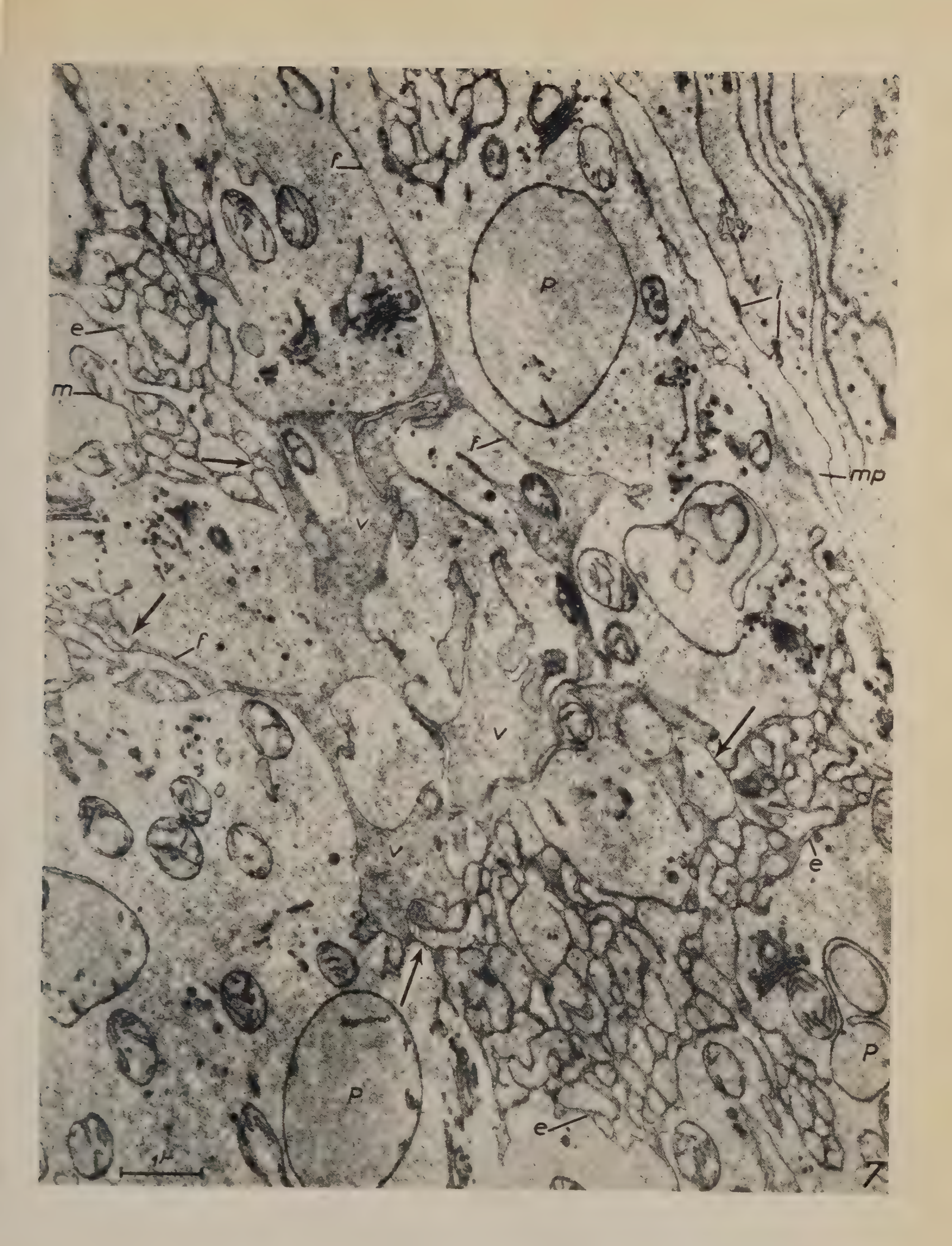
Ces observations montrent que le système vacuolaire et le réticulum endoplasmique sont tous deux, dès l'origine, des constituants cytoplasmiques limités par une membrane plasmique simple. Elles ne résolvent pas la question de savoir s'il s'agit d'une seule catégorie de structures, comme nous l'avons exprimé antérieurement, ou de deux appareils foncièrement différents, mais ces appareils ne sont pas morphologiquement indépendants, de *manière constante*, car nous avons observé plusieurs fois, bien que rarement, que des continuités se réalisent entre eux, vraisemblablement de manière temporaire. L'aspect, de la cellule aux moments de confluence que nous avons pu saisir, fait soupçonner que ces raccordements se produisent à des phases de l'activité cellulaire où l'ergastoplasme prend une texture particulièrement riche en anastomoses (*fig.* 7 et 8). Il est possible que des continuités se maintiennent en dehors de ces périodes, mais que la probabilité de les rencontrer sur les sections ultrafines soit alors très faible.

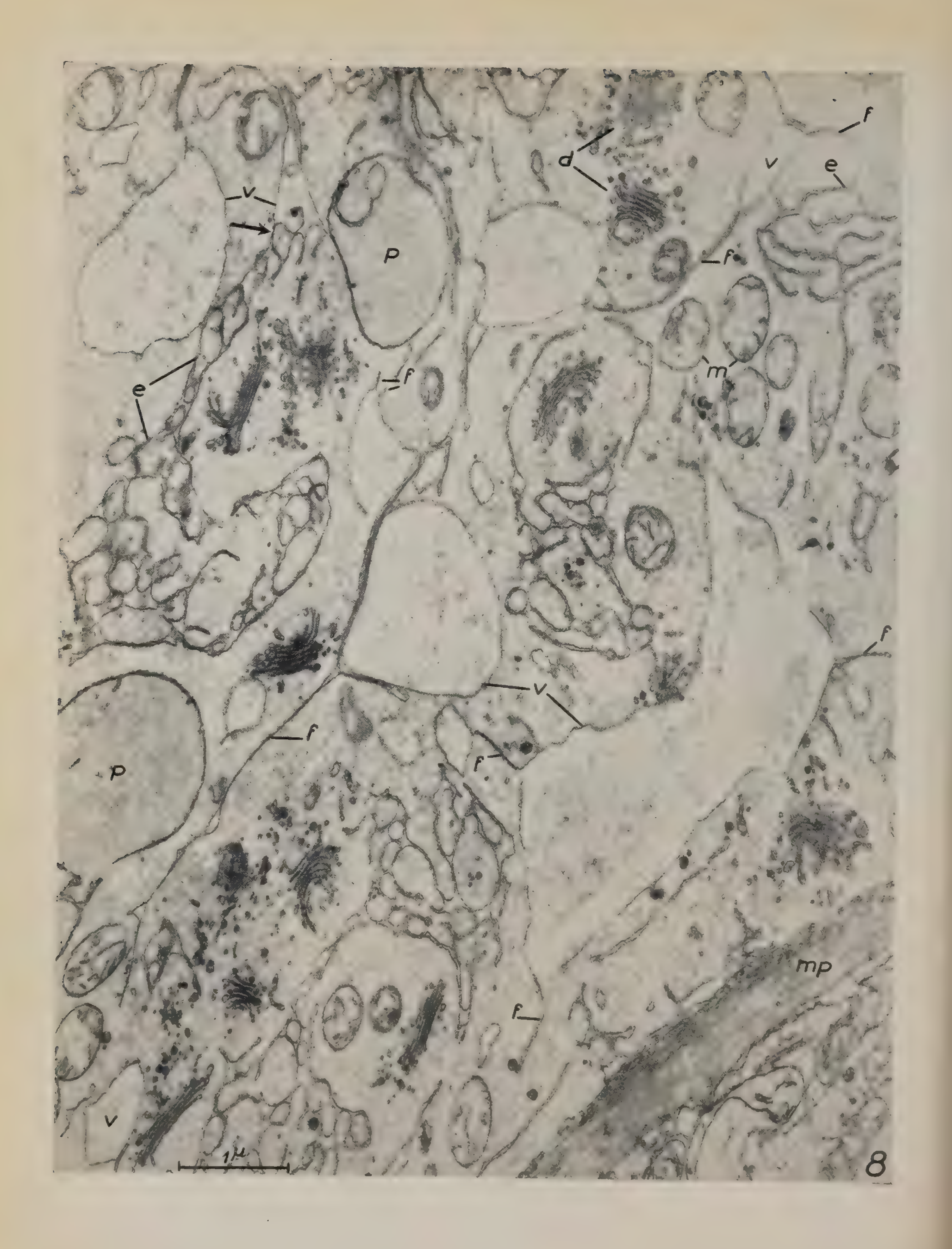
Explication des figures.

Fig. 1, 2 et 3. — Microphotographies de cellules *colorées vitalement* au rouge neutre, dans la zone méristématique du périblème de la racine de *Triticum vulgare*. (Objectif à immersion × 90; × 1250 environ.) On voit, sur la figure 1, le système vacuolaire apparaître sous forme de filaments très fins (jusqu'à 0,2 μ). Dans la figure 2, ce système est sous forme d'un réseau. La figure 3 montre des renflements, vivement colorés, le long des filaments du réseau vacuolaire (flèche) et des cellules où les vacuoles deviennent plus globuleuses.


10μ
1
10μ
2
10μ
3
t
v_1'
v_2
v_3
d
e
m
t
e
v_1
v
1μ
4


e
v_1
n
v_2
m
d
p
v_2
e
v_3
v_4
v_5
1 μ
5
e
f
1 μ
6


f
e
m
P
f
mp
v
f
v
e
v
P
P
e
1μ
7



f
d
v
e
v
p
f
m
e
f
e
f
v
f
p
mp
f
v
1μ
8

Fig. 4 à 8. — Figures obtenues en microscopie électronique. Parties de sections ultra-fines, soit du même type de cellules, soit de leurs dérivées lors du début de la différenciation. Fixation : $KMnO_4$, inclusion dans l'araldite. *d*, dictyosomes; *e*, ergastoplasme ou réticulum endoplasmique; *f*, prolongements effilés ou aplatis en continuité avec le tonoplaste; *i* (*fig.* 7), invaginations de la pellicule ectoplasmique; *m*, mitochondries; *mp*, membrane pectocellulosique; *p*, proplastes; *t*, tonoplaste ou membrane de la vacuole; *v*, vacuoles; v_1, v_2, ..., v_n, profils indépendants, mais souvent étroitement contigus, du système vacuolaire.

Fig. 4. — Cellule à vacuoles déjà volumineuses. L'une $v_1 — v'_1$ se prolonge entre v_2 et a_3. Les membranes sont étroitement contiguës de part et d'autre de ce prolongement (G × 28 000).

Fig. 5. — Cellule encore très méristématique, montrant la tendance des profils vacuolaires (v_1 à v_5) à entrer en contiguïté par leurs prolongements effilés (G × 15 000).

Fig. 6. — Profil vacuolaire pourvu d'un prolongement *f* d'aspect identique aux profils d'ergastoplasme *e* qui l'entourent (G × 15 000).

Fig. 7. — Cellule très méristématique. L'ergastoplasme *e* se montre sous un aspect particulièrement réticulé, ou « anastomosé » et dans ce cas la continuité avec le système vacuolaire (*v*) est manifeste en plusieurs endroits (flèches). Remarquer en *i* deux replis de la pellicule ectoplasmique renfermant une substance dense (G × 15 000).

Fig. 8. — Début d'hydratation du système vacuolaire. Les profils sont souvent pourvus de fins prolongements *f* qui montrent leur origine réticulaire. Le véritable ergastoplasme (*e*) est encore ici sous forme très anastomosée, comme sur la figure 7, et la continuité avec une vacuole se voit au haut de la figure (flèche) (G × 20 000).

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 350.

(2) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 19, 1958, p. 121-161.

(3) *IVe Congrès international de Microscopie électronique*, II, 1958, p. 491-494 (Springer, Berlin, 1960).

(4) Communication personnelle.

(5) *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 167-180.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Croissance et tubérisation chez la Ficaire* (Ficaria ranuncoloïdes *Mœnch*). *Effet de la température.* Note de M. **Jean-Claude Courduroux**, présentée par M. Raoul Combes.

Des « tubercules » de Ficaire conservés au chaud ne commencent à se développer qu'après un traitement par le froid (6 à 8° C). Cette évolution est réversible : un retour aux températures de 27° C bloque totalement la croissance du bourgeon et détermine la tubérisation de l'extrémité des racines jusque-là absorbantes.

De jeunes Ficaires ont été récoltées en sous-bois en février 1959. Replantées dans une chambre lumineuse sous une intensité de 4 000 lx et à une température constante de 27°, elles ont achevé leur cycle végétatif en formant de nombreux « tubercules fils ». Toutefois, aucune fleur ne s'est épanouie. Après la dessiccation de l'appareil végétatif, ces « tubercules fils »

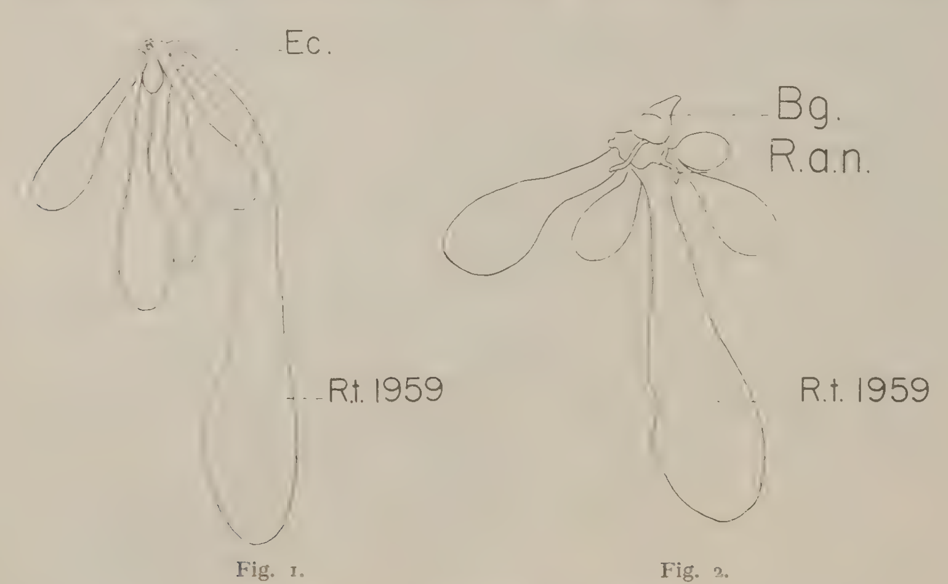


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — « Tubercules » de Ficaires après conservation à 27° C de février 1959 à juin 1960.
Ec., Écailles protégeant les bourgeons dormants.
R. t. 1959 : Racines tubérisées formées en 1959.

Fig. 2. — Un traitement à basses températures, 6-8° C (18 mars au 18 avril 1960) provoque la croissance d'un bourgeon (Bg.) et la formation de petites racines adventives normales (R. a. n.).

ont été récoltés. Le comportement de ces tubercules à différentes températures a été étudié. (Il faut souligner que toutes les expériences décrites ci-après ont été réalisées en l'absence de lumière, les tubercules étant enterrés dans du sable humide.) Les résultats obtenus ont été les suivants :

1° Les racines tubérisées, maintenues depuis leur récolte à une température élevée (27° C) et constante, ne subissent aucune évolution. Après un an, dans de telles conditions, elles restent parfaitement fermes et turgescentes, mais aucun bourgeon ni aucune racine nouvelle ne sont visibles (*fig.* 1).

2° Si on place ces racines tubérisées en chambre froide à 6-8° C, elles commencent à évoluer. Au bout d'un mois, on observe un petit bourgeon encore compact et quelques ébauches de racines adventives absorbantes, mais il n'y a aucune tubérisation (*fig.* 2).

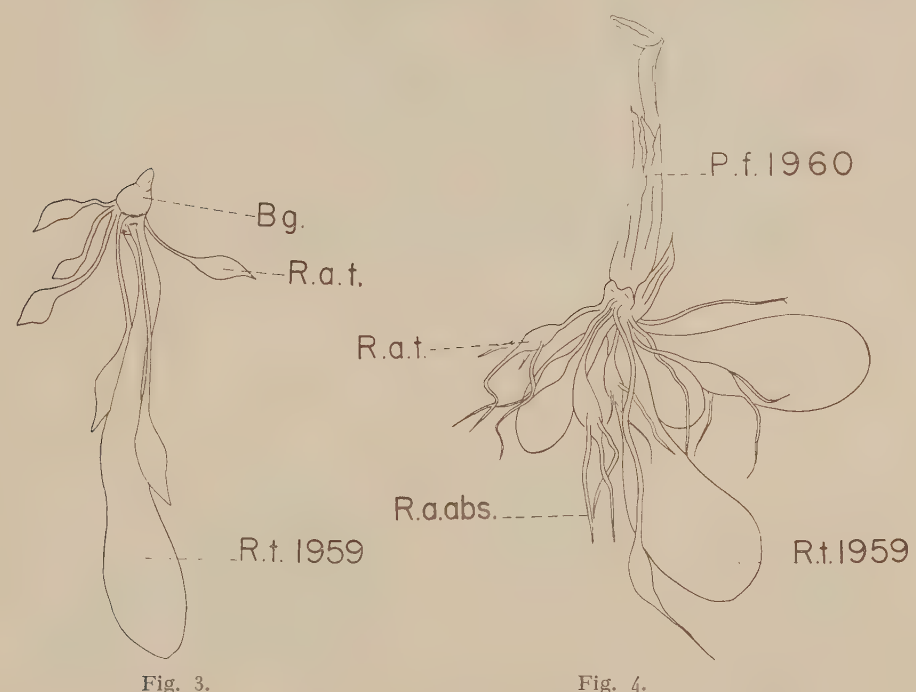


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Au traitement par le froid succède une période de température élevée (18 avril-4 mai 1960). La croissance du bourgeon (Bg.) est stoppée, toutes les racines adventives tubérisent à leur extrémité (R. a. t.).

Fig. 4. — Une seconde période de froid (4 mai-3 juin 1960) relance la croissance : il y a formation d'une pousse feuillée (P. f. 1960). Les racines adventives tubérisées (R. a. t.) se transforment en racines absorbantes (R. a. abs.).

3° Si les plantes qui ont subi un début de croissance à basse température sont remises en chambre climatisée chaude (27° C), on observe un phénomène curieux : la croissance du bourgeon est immédiatement stoppée, celle des racines se poursuit lentement, mais *toutes* tubérisent à leur extrémité (*fig.* 3).

4° Ce stade de développement n'est cependant pas plus irréversible que le précédent. Si l'on transfère à nouveau les plantes en chambre froide (6 à 8° C), on assiste d'abord à la reprise de la croissance du bourgeon puis à celle des racines, l'apex des parties tubérisées redonnant un organe

grêle et ramifié en tous points semblables aux racines absorbantes. Il arrive même fréquemment que des ramifications apparaissent latéralement sur les « tubercules » formés à la chaleur (*fig.* 4).

5° On peut continuer les alternances de froid et de chaud : les effets de chacun de ces traitements restent semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

On peut donc conclure que la croissance et la tubérisation chez la Ficaire restent longtemps des phénomènes réversibles dont le déterminisme est avant tout commandé par la température (puisque toutes les expériences ont été faites à l'obscurité). Ces faits sont à rapprocher de ceux rapportés par Dostàl (1), pour lequel la tubérisation serait liée à un ralentissement très poussé de la croissance en longueur des organes, les bourgeons axillaires de *Scrofularia nodosa* par exemple.

(1) R. Dostál, *Biologia plantarum*, 2, 1960, p. 48-60.

(*Laboratoire de Botanique, Université de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur le* Begonia gracilis : *modifications anatomiques.* Note de M. **Hubert Tavant**, présentée par M. Raoul Combes.

Stimulation de la différenciation des éléments ligneux secondaires dans les entre-nœuds inférieurs des plants traités.

Nous avons étudié, du point de vue anatomique, des plants de *Begonia gracilis* cultivés dès le semis dans les conditions suivantes : éclairement continu de 2 700 lx fourni par une batterie de quatre tubes Phytor [1], température de $25 \pm 1^{\circ}$ C, humidité relative de l'atmosphère comprise entre 60 et 80 %. Certains plants ont reçu chaque semaine sur la première feuille épicotylée quelques gouttes (une à cinq) d'une solution alcoolique d'acide gibbérellique concentrée à 1/40, appliquée à l'aide d'une micropipette. Des plants non « gibbérellinisés » ont été cultivés dans les mêmes conditions.

A la base de la tige principale se développent de nombreuses racines adventives dont la présence est en rapport avec la tubérisation de la tige.

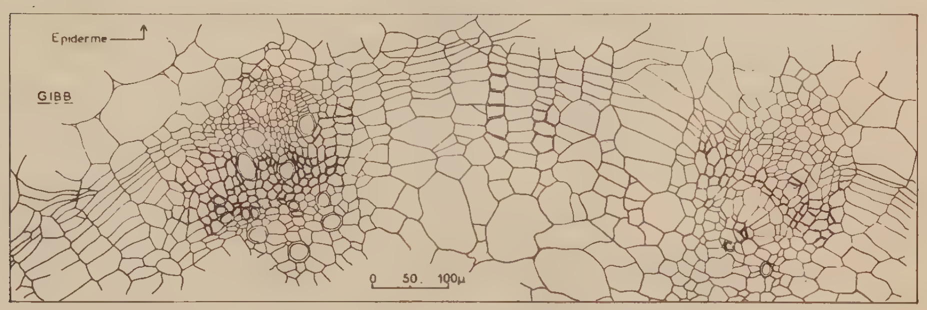


Fig. 1 « Gibb ».— Coupe transversale au niveau du deuxième entre-nœud d'un plant traité.

Le premier entre-nœud montre, en coupe transversale, 11 faisceaux cribro-vasculaires dont quelques-uns sont réunis par des vaisseaux transversaux. Ce nombre de faisceaux est identique pour les individus traités et pour les témoins. A ce niveau, le diamètre des vaisseaux des témoins est supérieur à celui des vaisseaux des plants « gibbérellinisés »; il en est de même de leur nombre.

Dans le deuxième entre-nœud il n'y a que neuf faisceaux cribro-vasculaires. On observe quelques cristaux d'oxalate de calcium dans le cylindre central; leur forme est différente dans les deux groupes de plants. Une *zone cambiale interfasciculaire* se développe à ce niveau dans le plant traité (*fig.* 1) : elle est formée de sept à huit assises de cellules

fortement aplaties et dont les dimensions sont comprises entre 40 et 80 μ en direction tangentielle et entre 25 et 30 μ en direction radiale. Les faisceaux cribro-vasculaires présentent des formations secondaires bien développées; les dimensions des cellules sont comprises entre 20 et 25 μ sur 10 à 15 μ. Le témoin, pour le même entre-nœud (*fig.* 2), montre un grand nombre de vaisseaux de bois secondaire séparés par des cellules de parenchyme ligneux dont la lignification ne s'est pas encore accomplie; il n'y a pas encore de zone cambiale entre les faisceaux.

Dans des coupes transversales plus rapprochées du sommet de la plante

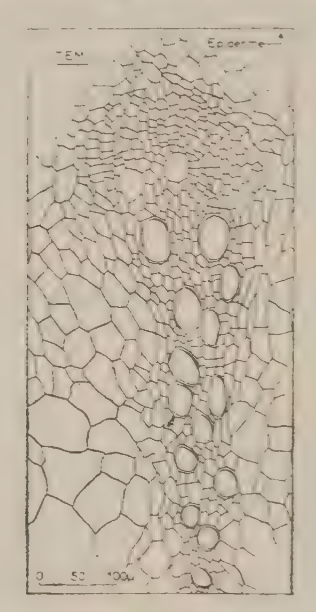


Fig. 2 « TEM ». — Coupe transversale au niveau du deuxième entre-nœud d'un plant témoin.

nous remarquons, dans les deux lots de plants, des plages de tissus secondaires interfasciculaires lignifiés, qui relient les faisceaux ligneux : au niveau du troisième entre-nœud le témoin commence en effet à présenter des formations secondaires interfasciculaires limitées à deux ou trois assises de cellules sensiblement isodiamétriques dont les dimensions n'excèdent pas 20 sur 15 μ.

A partir du quatrième entre-nœud, nous n'observons plus, dans le plant traité, la zone cambiale interfasciculaire.

L'action de l'acide gibbérellique sur l'activité cambiale et sur le développement des tissus secondaires est encore peu connue. Quelques résultats ont été publiés; ils concernent notamment le plus grand développement des formations secondaires chez l'Abricotier (²) et chez des plantes herbacées [*Pharbitis* (³) et *Begonia semperflorens* × *B. fuchsioïdes* (⁴)]. Nos propres

observations sur des échantillons de *Begonia gracilis* montrent que l'acide gibbérellique stimule la différenciation des éléments ligneux secondaires; la portion basale des plants traités se lignifie plus rapidement et possède des formations secondaires plus nettes que chez les témoins.

(1) R. BOUILLENNE et M. FOUARGE, *Rep. of the XIVth Intern. Hort. Congr.*, Netherland (Veenman et Zeuen, Wageningen), 1955, p. 1114-1118.

(2) M. V. BRADLEY et J. C. CRANE, *Science*, U. S. A., 126, n° 3280, 1957, p. 972-973.

(3) M. OKUDA, *Bot. Mag. Tokyo*, 72, n°s 857-858, 1959, p. 443-449.

(4) K. GUNDERSEN, *Acta Horti Gotoburgensis*, 22, 1959, p. 87-110.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude histologique de fragments de bractées d'Artichaut cultivés* in vitro, *en présence de divers facteurs de croissance.* Note de Mlle **Maria Toponi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les facteurs de croissance utilisés pour le développement de fragments de bractées d'Artichaut cultivés *in vitro* provoquent différentes modifications histologiques de ces tissus. La cinétine provoque la formation de cellules lignifiées, tandis que le 2.4-D seul ou associé à d'autres substances induit la différenciation de nodules cribrovasculaires. On a, en outre, observé que la dorsiventralité naturelle des explantats induit une dorsiventralité du tissu néoformé.

Nous avons précédemment signalé [1] que des fragments de bractées d'Artichaut sont susceptibles de se développer *in vitro* en présence de différents facteurs de croissance. Il nous a paru intéressant d'étudier les modifications histologiques provoquées par ces facteurs utilisés seuls ou associés.

La bractée d'Artichaut est essentiellement formée d'un parenchyme lacuneux vers la face interne, plus compact vers la face externe où se

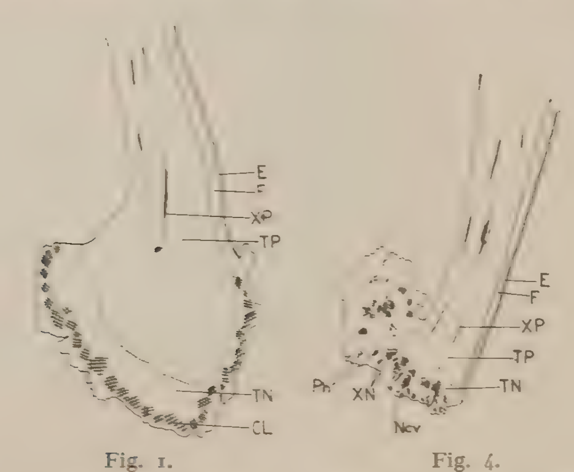


Fig. 1. **Fig. 4.**

Fig. 1. — Structure d'un fragment de bractée d'Artichaut ayant été cultivé sur un milieu contenant de la cinétine et de l'acide indole-acétique.
TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; CL, cellules lignifiées; E, épiderme; F, fibres; XP, xylème préexistant.

Fig. 4. — Néoformations produites par un fragment de bractée d'Artichaut sous l'action du 2.4-D associé au lait de Coco.
E, épiderme; F, fibres; XP, xylème préexistant; XN, xylème néoformé;
TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; Ncv, nodules cribro-vasculaire; Ph, phloème.

trouvent en outre cinq ou six rangées de fibres disposées sous l'assise hypodermique. Ce parenchyme renferme de nombreux faisceaux cribro-vasculaires.

Les cultures témoins ne prolifèrent qu'à peine, les explantats produisant seulement un début de cambium diffus localisé dans leur région proximale.

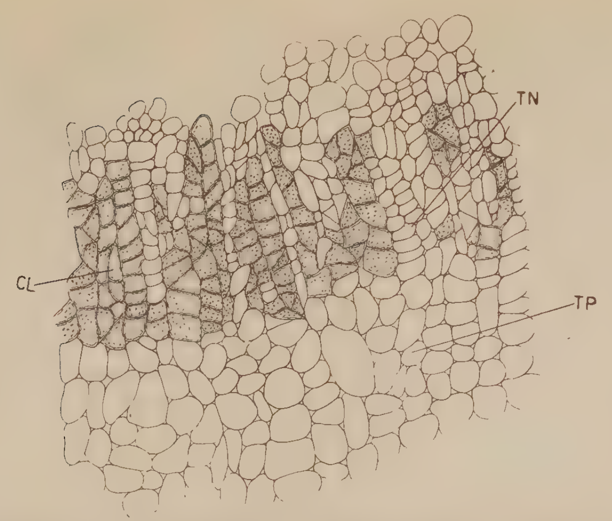


Fig. 2. — Détail de la prolifération induite par la cinétine associé de à l'acide indole-acétique.
TP, tissu préexistant; TN, tissu néoformé; CL, cellules lignifiées.



Fig. 3. — Détail d'un nodule cribro-vasculaire formé par l'action conjuguée du 2.4-D et de la cinétine, sur un fragment de bractée d'Artichaut.
P, parenchyme; ZG, zone génératrice; XN, xylème néoformé; Ph, phloème néoformé.

Si un fragment est cultivé en présence de cinétine (10^{-5} à 10^{-6}) le tissu néoformé n'a qu'un faible développement et l'on constate que certaines de ses cellules se lignifient, tandis que d'autres deviennent hyperhydriques.

L'acide indole-acétique (10^{-5} à 10^{-6}) employé seul est inactif, mais associé à la cinétine il détermine la formation d'un cal constitué d'un cambium diffus au sein duquel on observe une couche épaisse de cellules lignifiées, mais il ne s'organise pas de formations cribro-vasculaires (*fig.* 1 et 2).

En présence de 2.4-D (10^{-5} à 10^{-6}) on observe une prolifération intense aboutissant à la formation d'un cal dont les cellules périphériques tendent à devenir hyperhydriques et à se dissocier, tandis que dans les régions profondes se différencient quelques formations cribro-vasculaires ([2]).

Quand on associe la cinétine au 2.4-D, la prolifération est beaucoup plus importante. Au sein du tissu néoformé se différencient de nombreux nodules cribro-vasculaires formés d'îlots de trachéides entourés d'une zone génératrice et de phloème (*fig.* 3).

Le lait de Coco (18 %) seul est inactif, mais associé au 2.4-D il renforce l'activité de celui-ci; le cal contient alors de nombreuses formations cribro-vasculaires (*fig.* 4).

Il faut signaler aussi que dans les fragments en voie de prolifération se produisent des phénomènes de métaplasie au sein du tissu préexistant, phénomènes caractérisés par la différenciation de cellules lignifiées, sans prolifération préalable.

Enfin, la dorsiventralité naturelle des explantats s'exprime au moment du développement des néoformations par le fait que, du côté externe, à proximité des fibres, la prolifération est moins intense que sur la face interne, tandis que les différenciations cribro-vasculaires sont plus abondantes. L'association de 2.4-D et de cinétine, qui permet une prolifération très intense, réduit ces phénomènes de dorsiventralité.

En résumé, on peut dire que la cinétine employée seule détermine la formation d'un cambium diffus et la différenciation de cellules lignifiées, action qui est renforcée par l'addition d'acide indole-acétique. L'action du 2.4-D employé seul induit une abondante prolifération accompagnée d'une différenciation de formations cribro-vasculaires et d'une tendance à l'hyperhydrie. L'addition de lait de Coco au 2.4-D exalte les phénomènes de prolifération et d'organisation, tandis que l'addition de cinétine au 2.4-D augmente surtout ce dernier processus sous forme de nodules cribro-vasculaires.

([1]) M. Toponi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2439.

([2]) Le 2.4-D est l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une méthode de culture du* Peronospora tabacina *Adam au laboratoire.* Note (*) de M. **Camille Izard**, transmise par M. Pierre Dangeard.

En vue de fournir une base aux recherches à entreprendre pour lutter contre la très grave maladie cryptogamique apparue récemment en France et provoquée par *Peronospora tabacina* Adam (mildew du tabac), l'auteur préconise une méthode de culture du champignon au laboratoire sur des disques découpés dans le limbe des feuilles.

En 1959 est apparue sur le Tabac et pour la première fois en Europe, une très grave maladie cryptogamique provoquée par *Peronospora tabacina* Adam. En 1960, elle s'est étendue à la plupart des pays producteurs de tabac, causant en France des dommages considérables.

Nous avons mis au point une méthode de culture du champignon, au laboratoire, qui présente certains avantages, car elle devrait permettre notamment, d'étudier la biologie du parasite encore insuffisamment connue, d'éprouver des fongicides en précisant leur mode d'action et de rechercher enfin, des variétés résistantes ou moins sensibles. La description de cette méthode fait l'objet de la présente Note.

La source de matériel infectieux est constituée par des feuilles infectées naturellement en plein champ et apportées au laboratoire. Deux méthodes classiques sont utilisées pour l'ensemencement. Une première façon consiste à déposer quelques gouttes d'eau distillée sur la face inférieure de la feuille couverte de *conidies* qu'on détache avec une aiguille de verre pour faciliter leur mise en suspension. On peut aussi recueillir les conidies à sec, en utilisant un grattoir flexible qu'on trempe ensuite dans une goutte d'eau déposée sur le matériel qu'on se propose d'inoculer.

Étant donné l'impossibilité de travailler sur des feuilles entières qui acquièrent rapidement des dimensions importantes, nous avons utilisé des disques de limbe. La technique a été mise au point sur deux espèces sensibles, *N. glutinosa* et *N. tabacum* var. Burley. La culture des plantes à éprouver est faite sous lumière atténuée, de manière à obtenir des tissus clairs et fins. Les disques sont prélevés à l'emporte-pièce et des essais ont montré qu'un diamètre de 12 à 14 mm convient parfaitement. Les disques sont disposés en boîte de Pétri, en *position inversée*, sur trois couches de papier-filtre imprégné, sans excès, d'une solution nutritive que nous avions mise au point pour d'autres recherches. Nous indiquons ci-après la composition de ce milieu, en grammes pour 100 ml :

Tartrate double de sodium et potassium	0,500
Phosphate dipotassique	0,100
Nitrate de potassium	2,000
» cobalt	0,006
Chlorure de potassium	0,030
Sulfate de manganèse	0,001
» magnésium	0,050

En outre, de manière à maintenir une ambiance très humide, les couvercles des boîtes de Pétri contiennent deux couches de papier-filtre imbibé d'eau. L'inoculation des disques est assurée par trois gouttelettes préparées suivant l'une ou l'autre méthodes indiquées ci-dessus. Les boîtes sont laissées à une température voisine de 20° C pendant le jour, et à une température comprise entre 10 et 15° C pendant la nuit. Au cours de la journée, elles reçoivent la lumière normale du laboratoire orienté au Nord. Après 24 ou 48 h de contact, les gouttelettes tenant les conidies en suspension, sont séchées avec une fine languette de papier-filtre, et les disques sont mis *en position normale*, face inférieure contre le papier imbibé de solution nutritive.

Après quatre jours de culture, il est très facile d'observer au microscope et par transparence, le mycélium qui a envahi les tissus (*fig.* 2 et 3). La finesse des disques est telle qu'il n'est pas nécessaire de confectionner des coupes et de faire intervenir des colorations. De plus, le matériel peut être remis en culture après chaque observation. Dès ce stade, il n'est d'ailleurs pas rare de constater le jaunissement du limbe. Après six jours, le mycélium peut sortir à la périphérie du disque et être librement observé (*fig.* 4). Au même moment, les conidiophores apparaissent normalement, c'est-à-dire par les stomates ou encore sur le bord du disque (*fig.* 5). Dès le septième jour, les disques épuisés commencent à se nécroser et à se dessécher. Enfin, neuf jours après l'infection, il est possible d'observer la formation des oospores (*fig.* 6).

La méthode proposée nous paraît devoir faciliter l'étude de la croissance du parasite à l'intérieur des tissus vivants et les réactions de ces derniers.

Elle doit surtout permettre d'aborder, au laboratoire et en conditions expérimentales définies, le problème fondamental de la résistance, à tous les stades de la croissance de la plante de tabac. Enfin, elle est susceptible d'être appliquée à la recherche chimiothérapeutique.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(*Institut Expérimental des Tabacs, Bergerac.*)

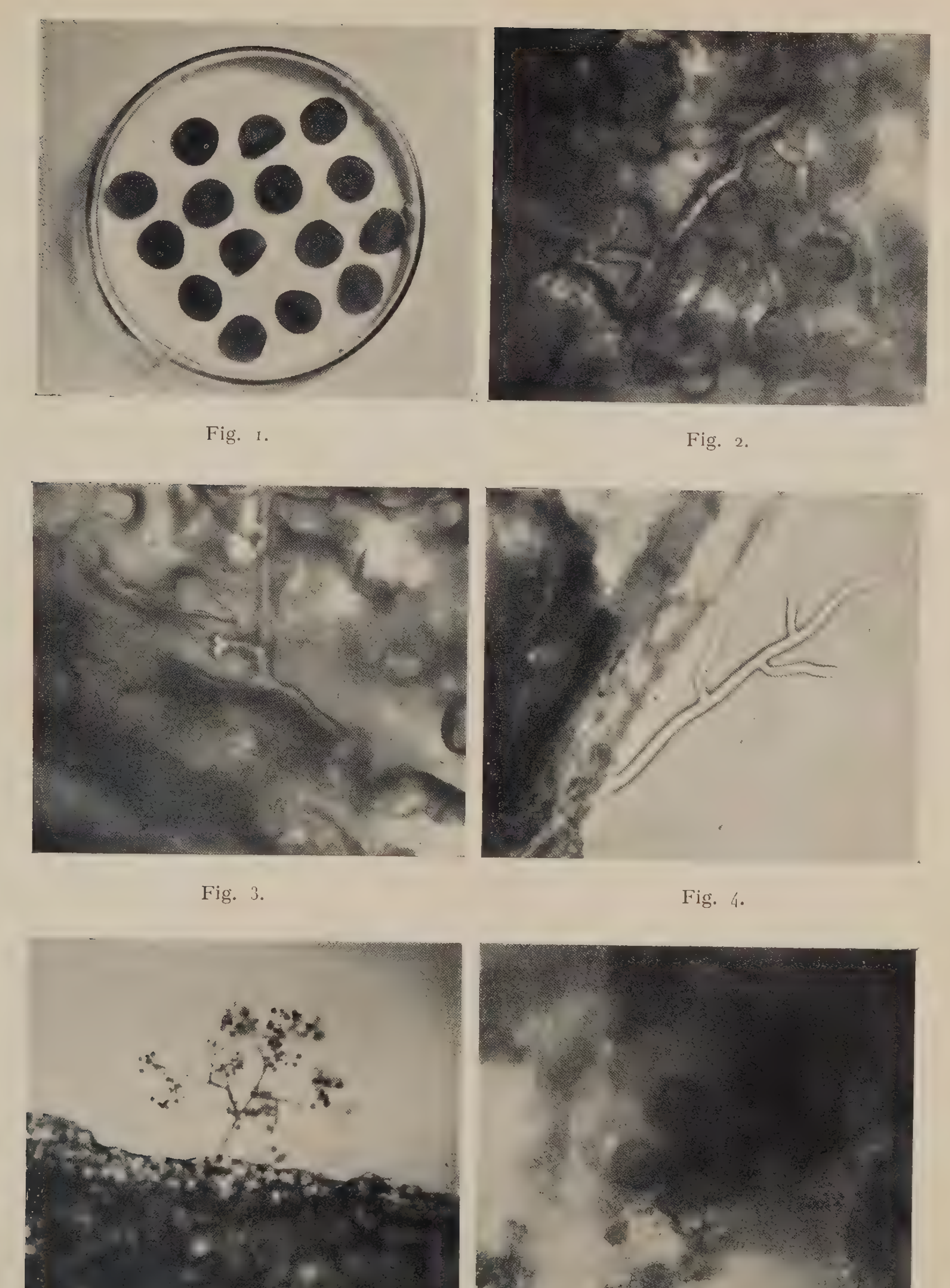


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

ANTHROPOLOGIE. — *De l'intérêt de considérer les angles au Nasion dans l'évaluation du prognathisme.* Note (*) de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

La projection en avant de la face par rapport au crâne est donnée dans le triangle facial Prosthion-Nasion-Basion, P-N-B, par l'ouverture de l'angle en N. Celui-ci nous paraît, plutôt que l'angle en P, devoir être déterminé. L'angle en P varie avec BP et, par suite, avec l'angle en N, mais aussi avec NP. Étant donné cette dernière variation, nous nous sommes demandé si l'on pouvait considérer cet angle comme tenant compte de façon précise de la hauteur faciale.

L'angle en P ne varie pas en fonction de l'angle en N par variation inverse des diamètres NP et PB puisque ces derniers sont liés aux variations de l'angle en P, $\widehat{NPB}$, suivant un même sens ([1]). Nous n'avons pas passage de P en P^1 ou P^2 mais tendance dans le sens $P.P^3$ (*fig.* 1). Cependant, à l'intérieur de cette tendance générale, des variations différentes de NP ou PB peuvent entraîner des variations de l'angle P donnant des mêmes valeurs : soit P^4 et P^5 (*fig.* 2). De ces variations, il suit que la corrélation entre les angles $\widehat{PNB}$ et $\widehat{NPB}$ est moins forte, bien qu'élevée, qu'elle le serait si l'angle en P tenait compte de la hauteur de façon précise et caractérisée. L'angle du profil suivant le plan de Francfort, soit $\widehat{Fr}$, est, par contre, lié à l'angle $\widehat{PNB}$ par un coefficient très élevé.

L'étude du triangle Prosthion-Nasion-porion, P-N-p, donne des résultats comparables. Dans ce cas, les variations dues à la position du Basion sont éliminées.

	Hommes.			Femmes.	
Angles.	Blancs (50).	Noirs I (64).	Noirs II (28).	Noirs I (42).	Noirs II (17).
$\widehat{NPB}$........	72,7 ± 0,7	70,2 ± 0,4	71,0 ± 0,7	71,2 ± 0,5	72,3 ± 1,0
$\widehat{PNB}$........	65,1 ± 0,5	71,2 ± 0,4	71,4 ± 0,5	70,9 ± 0,6	69,4 ± 0,8
$\widehat{NPp}$........	62,4 ± 0,4	58,0 ± 0,4	59,1 ± 0,5	59,5 ± 0,5	60,3 ± 0,8
$\widehat{PNp}$........	75,1 ± 0,5	82,6 ± 0,5	83,6 ± 0,5	80,6 ± 0,5	81,6 ± 0,8
$\widehat{Fr}$..........	86,8 ± 0,4	80,1 ± 0,4	80,6 ± 0,5	81,1 ± 0,6	80,2 ± 0,8
r.					
$\widehat{NPB}/\widehat{PNB}$...	—0,572	—0,694	—0,631 (M = 0,681)	—0,574	—0,654 (M = 0,598)
$\widehat{NPp}/\widehat{PNp}$...	—0,477	—0,664	—0,650 (M = 0,658)	—0,645	—0,621 (M = 0,641)
$\widehat{PNB}/\widehat{Fr}$.....	—0,673	—0,831	—0,835 (M = 0,830)	—0,893	—0,944 (M = 0,910)
$\widehat{PNp}/\widehat{Fr}$.....	—0,826	—0,921	—.,834 (M = 0,901)	—0,858	—0,885 (M = 0,867)

Des crânes de Blancs (collection du laboratoire Broca) et des crânes de Noirs soudanais (collection du Musée de l'Homme et de l'Institut Français de Dakar) ont été examinés. Sans analyser ici les possibilités de différences

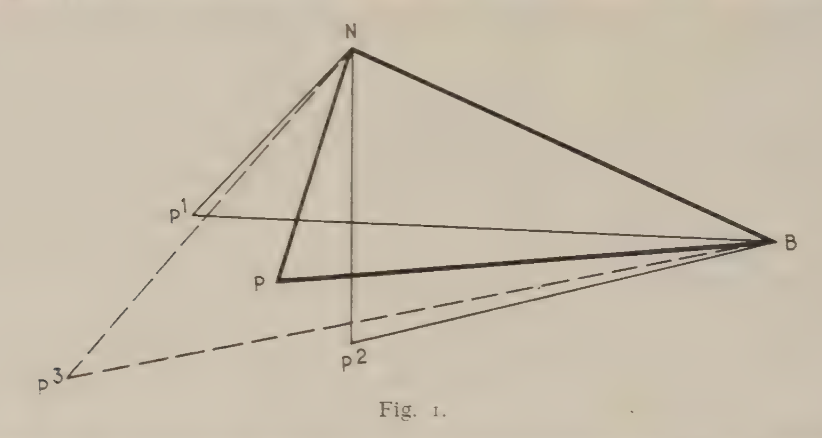


Fig. 1.

raciales, nous notons dans tous les groupes la même tendance. La moyenne des coefficients de corrélation, *r*, est donnée pour les Noirs qui sont de même souche : 92 hommes et 59 femmes.

Ces résultats montrent qu'il faut, au moins dans l'espèce humaine, distinguer le prognathisme proprement dit et la hauteur faciale, éléments

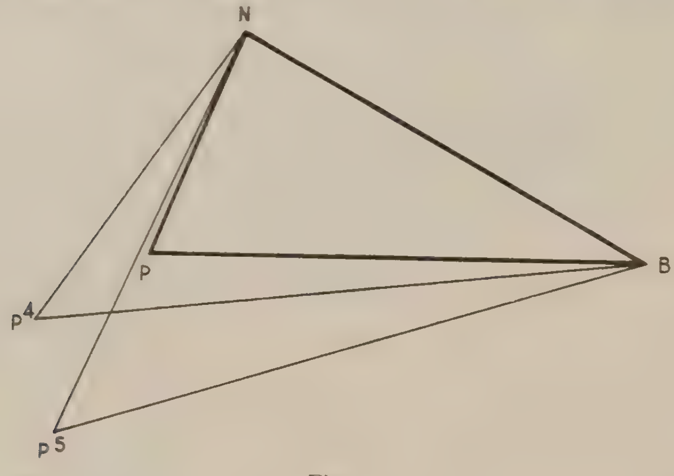


Fig. 2.

de variation qui interfèrent sans qu'on puisse connaître par la seule mesure de l'angle en P, le sens de cette interférence. La référence à l'angle Fr, bien que celui-ci ne constitue pas le triangle facial, montre l'intérêt d'un plan stable déterminé. Ce plan peut être NB ou Np, tous deux étant des limites de régions anatomiques et ne faisant pas appel à une orientation préalable du crâne. De plus c'est par les angles au Nasion que sont mises de façon

la plus évidente les différences entre les groupes. Enfin, l'angle $\widehat{pNP}$ peut avoir son correspondant sur le vivant.

Nous pouvons dire que les angles en N précisent ce qu'on entend par prognathisme alors que les angles en P, tout en donnant une idée globale du développement des diamètres NP et BP, unit ces derniers dans des variations dont la résultante ne vaut que dans la mesure où l'on remonte aux éléments eux-mêmes qui ont servi à l'établir.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) J. Leschi, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1431.

PROTISTOLOGIE. — *Sur l'adhérence du flagelle récurrent et sur l'axostyle de* Trichomonas lacertæ (*Prowazek*) (*Zooflagellé trichomonadidæ*). Note (*) de M. **Louis Joyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Trichomonas lacertæ est un Flagellé qui possède quatre flagelles, trois antérieurs libres, et, un postérieur récurrent, adhérent au corps. Au niveau du complexe cinétosomien qui leur donne naissance s'insèrent également l'axostyle, la côte et le parabasal; le noyau est antérieur.

Les flagelles adhérents sont fréquents chez les Flagellés. Ils occupent une place fixe à la surface du cytoplasme et l'on a cru qu'ils étaient intracellulaires. En fait, les études réalisées jusqu'alors, au microscope électronique, montrent au contraire qu'ils sont toujours extracellulaires et enveloppés d'une gaine cytoplasmique propre.

Chez les Trypanosomidés ([1]) et certains Bodonidés ([2]), il ne semble exister aucune différenciation cellulaire de surface qui permette d'expliquer mécaniquement la fixité spatiale de l'organite. Chez *Tritrichomonas muris*, E. Anderson et H. W. Beams ne mentionnent aucune modification périphérique. Par contre, chez les Pyrsonymphines ([3]), il existe une double coaptation, gouttière et engrenage, entre la cellule et les flagelles récurrents, démontrée par P.-P. Grassé, en 1956.

Chez *Trichomonas lacertæ*, le flagelle récurrent est, à l'inverse de celui des Pyrsonymphines, perché sur une proéminence cellulaire. Ce « rail » cytoplasmique apparaît comme pédonculé sur les coupes (*fig.* 1). Il est, en outre, parcouru par une différenciation fibrillaire constituée par cinq rubans creux disposés perpendiculairement à la surface du Protiste (*fig.* 1). Sur l'un des côtés, il existe un ruban plus développé que les autres; celui de la face opposée est au contraire réduit, souvent représenté même par un tubule (*fig.* 1). Tous peuvent se résoudre en vésicules sur la face interne (*fig.* 1). Sur la face externe, cet ensemble forme un plateau sur lequel s'applique un cordon cytoplasmique grossièrement prismatique et enfermant le flagelle récurrent (*fig.* 1). Dans le cytoplasme qui l'accompagne, nous n'avons jamais vu d'autres formations telles qu'elles ont été décrites dans d'autres flagelles (rubans, etc.). Cet ensemble fibreux se colore sur les préparations destinées à la microscopie optique. Il nous semble d'ailleurs qu'il y a eu quelquefois confusion avec la côte; nous avons du reste retrouvé

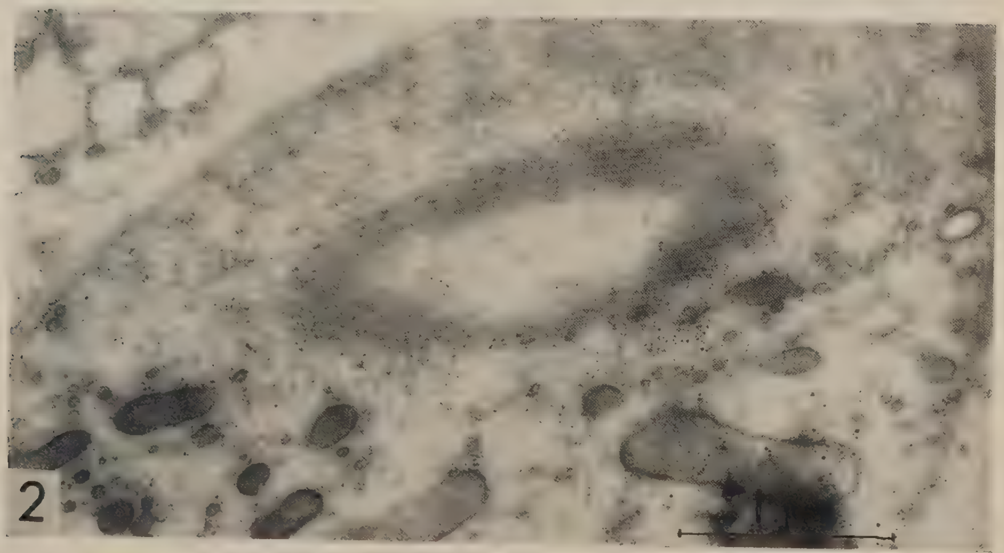
EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe transversale de la « membrane ondulante ». A l'extérieur, le cytoplasme récurrent et le flagelle; cet ensemble repose sur le « rail » cytoplasmique avec son armature fibreuse caractéristique. Dans le cytoplasme de l'individu, on voit l'axostyle (AX) bordé de fibres tubulaires coupées sous différentes incidences; noter la présence d'un feuillet interne dans cet organite. (G × 65 000.)

Fig. 2. — Coupe tangente à la surface axostylaire montrant les fibres tubulaires parallèles entre elles et sans contacts transversaux. (G × 32 000.)

AX
1
1 μ



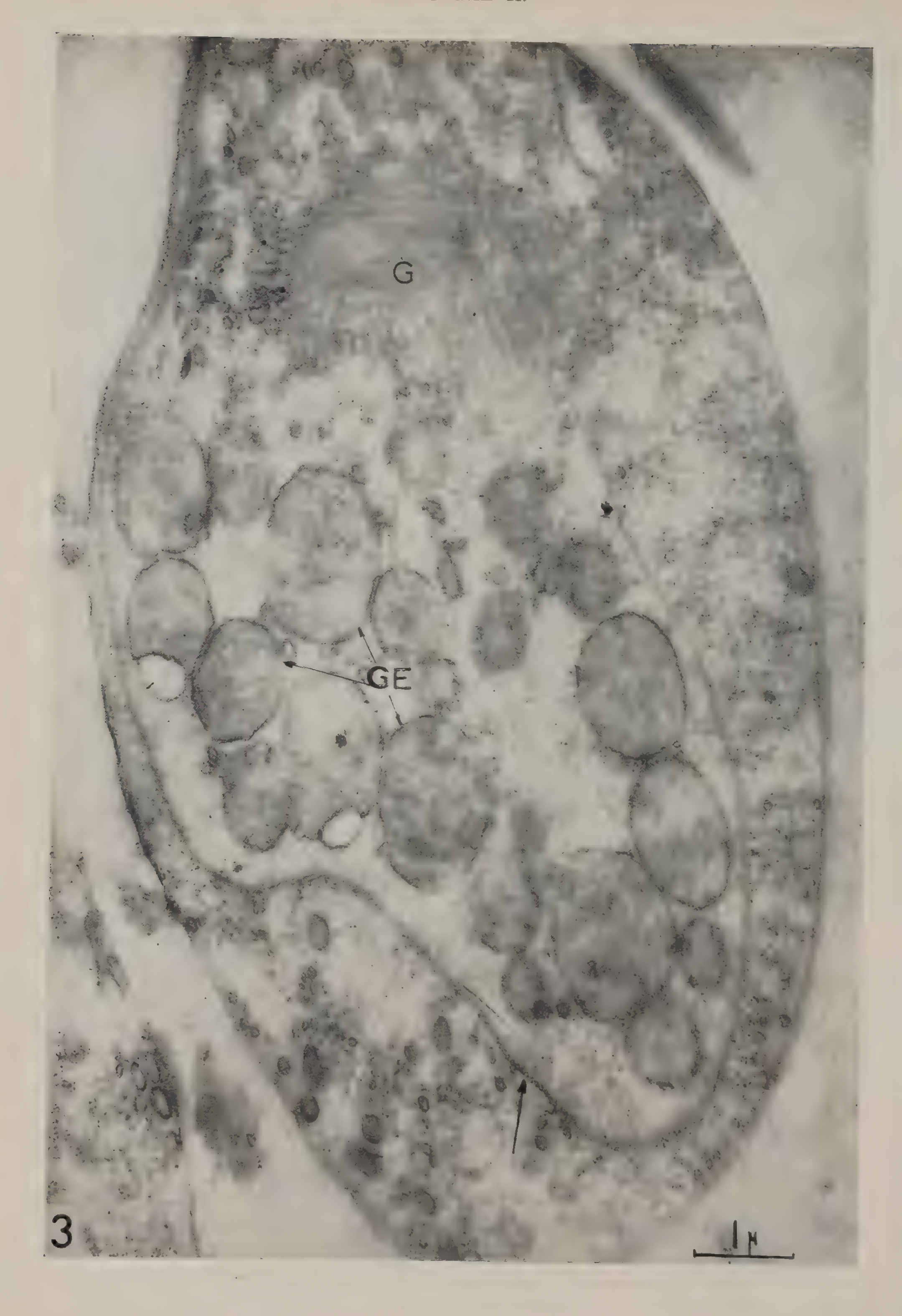

G
GE
3
1 µ

PLANCHE II.

Fig. 3. — Coupe au niveau du *capitulum*. L'axostyle volumineux enferme de nombreux grains endoaxostylaires (GE) et l'appareil de Golgi (G). Les fibrilles périphériques sont coupées sous de nombreuses incidences; vers le bas du cliché, on voit des coupes transversales (flèche). (G × 18 000.)

cet organite avec sa périodicité caractéristique telle qu'elle a été établie par E. Anderson et H. W. Beams, sur *Tritrichomonas muris* (3).

Il est vraisemblable que ce « rail » cytoplasmique suit les mouvements du flagelle récurrent et que cette association fonctionnelle représente la membrane ondulante. Si une telle structure nous permet de comprendre l'étroite fixité spatiale du flagelle récurrent, elle n'explique pas mécaniquement pourquoi il y reste perché au cours de ses mouvements. Faute d'une explication mécanique, nous pouvons penser, soit à l'existence d'échanges physiques ou chimiques, au niveau de la zone de contact, ce qui expliquerait son caractère fortement différencié, sinon à la présence d'une sécrétion collante non mise en évidence par la technique utilisée, mais qui serait sécrétée par la zone externe du « rail ».

L'axostyle est un tube creux, effilé dans sa région postérieure, élargi en amphore (*capitulum*) dans sa région antérieure. Il enchasse alors en partie le noyau, l'appareil de Golgi, le complexe centrosomien. A ce niveau élargi, il peut alors occuper plus de la moitié de la masse cellulaire (*fig.* 3). Il est formé d'une enveloppe de fibres tubulaires parallèles entre elles et sans contacts transversaux (*fig.* 2). Elles correspondent apparemment au feuillet enveloppant de l'axostyle beaucoup plus complexe des Pyrsonymphines (4). Quelquefois, sans doute par adjonction de nouvelles fibres, le tube se fend en partie; les deux lèvres peuvent alors glisser l'une sur l'autre et donner naissance à un feuillet interne spiralé, toujours peu développé (*fig.* 1). Cet axostyle enferme des grains chromophiles décrits en microscopie optique sous le nom de grains endoaxostylaires. Le microscope électronique montre qu'ils sont enveloppés d'une membrane double et enferment de très fins tubules peu osmiophiles. Cette structure rappelle celle du chondriome normal qui est également très difficile à résoudre. En plus de ces grains nombreux et constants, on trouve beaucoup plus rarement des feuillets ergastoplasmiques riches en grains de Palade. Peut-être s'agit-il d'organites englobés au cours de la réorganisation axostylaire post-mitotique. On sait, en effet, qu'au cours de la division, l'axostyle, se résorbe et qu'il se réorganise dans les individus fils, à partir de la région cinétosomienne.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) E. ANDERSON, L. H. SAXE et H. W. BEAMS, *J. Parasitol.*, 42, 1956, p. 11-16.

(2) CH. K. PYNE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1912.

(3) E. ANDERSON et H. W. BEAMS, *J. Morph.*, 104, n° 2, 1960, p. 205-219.

(4) P.-P. GRASSÉ, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 595-611.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand et Laboratoire de Microscopie Électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Structure des noyaux dans les cellules salivaires de la larve d'Abeille (Insecte Hyménoptère).* Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le noyau, très volumineux et endomitotique, des cellules salivaires de la larve d'*Apis mellifica* montre un réseau serré de filaments Feulgen-positifs. Est-ce l'enchevêtrement de nombreux chromonemata, dans leur intégrale entité ? Est-ce un réseau de chromatine provoqué par un artefact de fixation ? Sur chaque filament se trouvent des grains Feulgen-positifs que nous sommes tentée d'appeler chromomères. Plus disséminés et nombreux (150 en moyenne dans un noyau de 25 à 30 μ de diamètre) des nucléoles sphériques semblent plus ou moins encerclés de minuscules grains d'acide désoxyribonucléique.

De plus, dans les cellules en grande activité métabolique, où le cytoplasme est riche en ergastoplasme, où le noyau est volumineux et possède des nucléoles nombreux, nous observons un corps de grande taille, bien structuré, fibrillaire. Le plus souvent ovoïde, il peut s'allonger en fuseau; ses sections transversales sont circulaires. Dans certains noyaux, nous observons deux sections qui appartiennent, semble-t-il, à une même inclusion; certains des corps en question sont passablement arqués, ce qui explique qu'ils soient coupés à deux niveaux différents.

L'hématoxyline les colore difficilement; ils se décolorent en 30 s dans une solution d'alun de fer à 1 % après un séjour de 24 h dans l'hématoxyline. Ces corps sont Feulgen-positifs et non pyroninophiles; après la coloration de Mann ils sont teintés en bleu très faible, mais ils prennent fortement le ponceau de xylidine acétifié, colorant plasmatique. Nous avons pu démasquer leurs lipides liés par le noir Soudan après oxydation permanganique et leurs groupements sulhydriles après réduction des ponts disulfures par le sulfure d'ammonium grâce à la réaction de Schmorl et

EXPLICATION DES PLANCHES.

Larve d'*Apis mellifica*. Fixation par le fixateur Grassé, excepté pour la figure 1 où le fixateur à l'acide osmique tamponné selon Palade est employé.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un peloton nucléolaire. Le filament (F) fortement osmiophile présente deux spiralisations; la première (I) intéresse l'ensemble de l'organite, la deuxième (II) le filament lui-même. Au sein de la grande spirale, une substance plus opaque aux électrons que le suc nucléaire et pyroninophile en microscopie optique. (G × 20 500.)

Fig. 2. — Coupe oblique, presque transversale de l'inclusion fibrillaire, qui montre le « tissage » des filaments (S). (R) : lieu où le filament est en continuité avec les autres filaments (C) Feulgen-positifs du noyau. (ST) : section transversale d'un filament; (N) : un nucléole vrai. (G × 19 000.)

PLANCHE I.

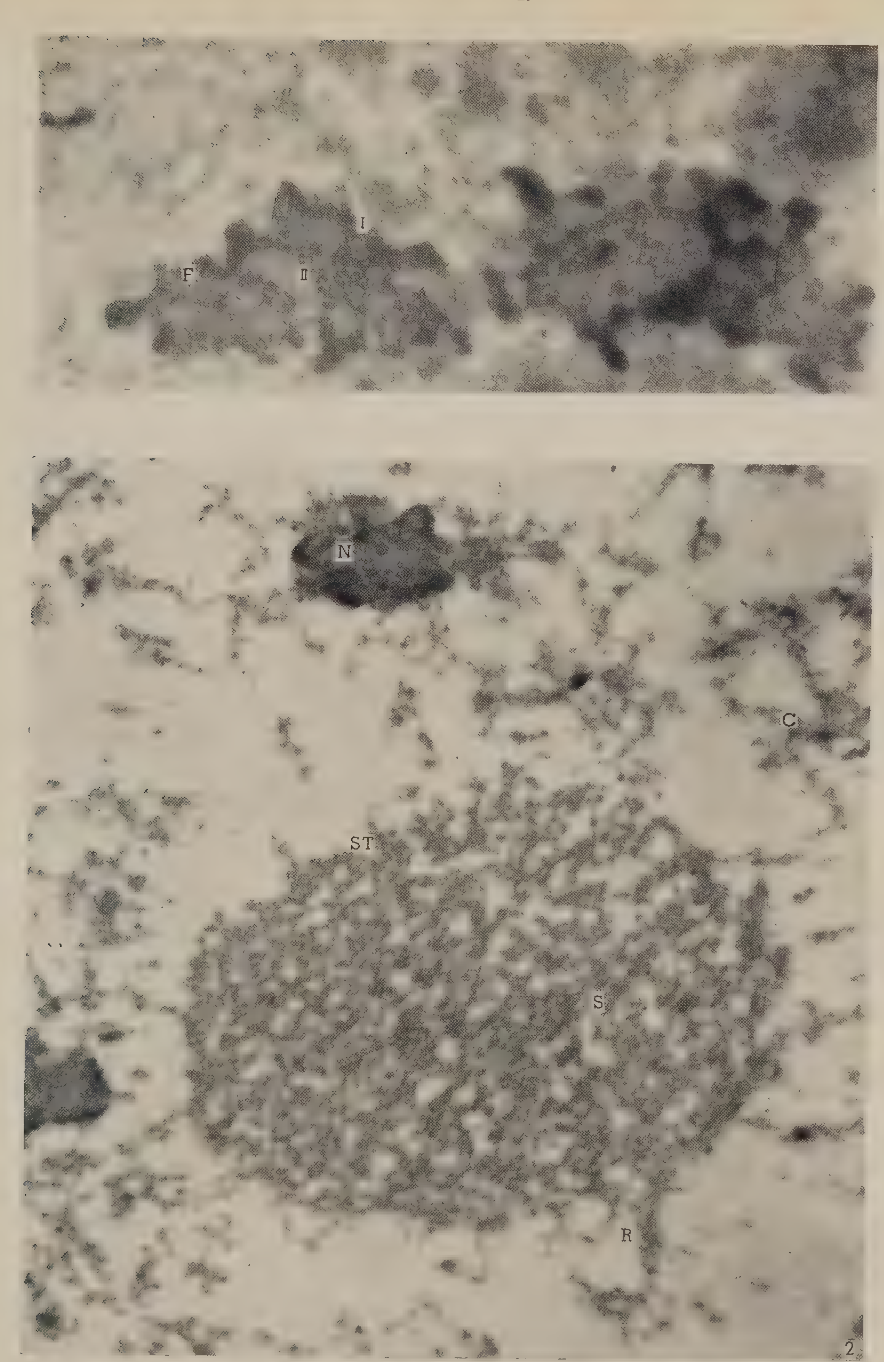


PLANCHE II.

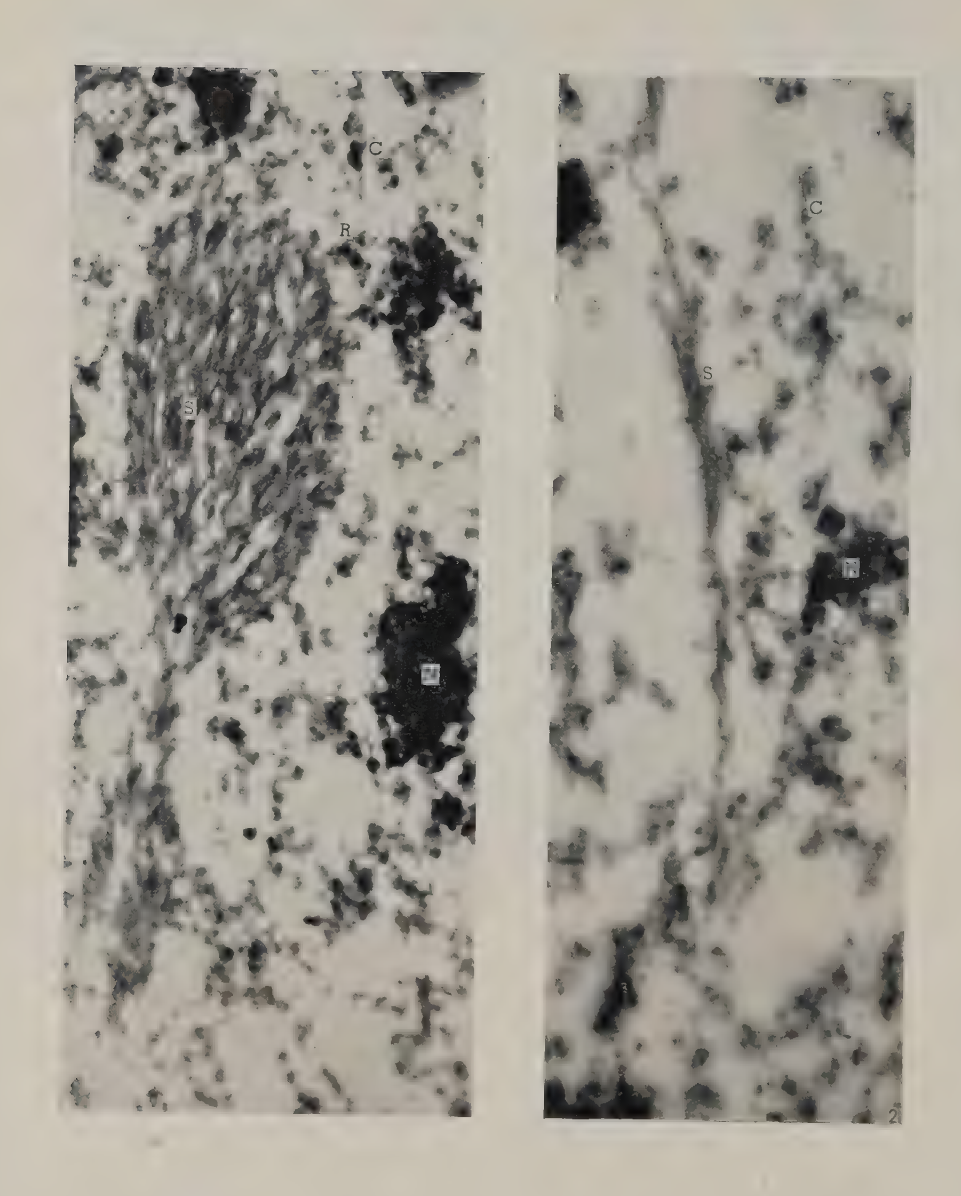


PLANCHE III.



PLANCHE II.

Fig. 1. — Coupe dans un plan plus parallèle à celui du grand axe du fuseau légèrement recourbé. Le chemin des filaments (S) suivent deux directions légèrement divergentes et ont des rapports (R) avec les filaments (C) disséminés dans le suc nucléaire. Présence de quelques nucléoles (N). (G × 15 000.)

Fig. 2. — Coupe tangentielle du fuseau dans un plan parallèle à celui du grand axe. A côté d'un nucléole (N) et des filaments (C) mal définis du noyau, nous pouvons suivre quelques filaments (S) de l'inclusion sur plusieurs microns. (G × 19 000.)

PLANCHE III.

Fig. 1. — On peut observer sur la même section des filaments (S) en coupe longitudinale et oblique, ainsi que les points de rencontre (R) avec les autres filaments nucléaires (C). (G × 19 000.)

Fig. 2. — Un fort grossissement des filaments (S) de l'inclusion; on observe aisément leur répartition en faisceaux et leurs nœuds de croisement (G) entourés d'espaces libres, ainsi que leurs directions respectives. En (A), la spiralisation du filament lui-même est particulièrement nette. (G × 37 500.)

à celle du néotétrazolium, alors que les nucléoles sphériques restent négatifs après ces traitements.

Cette structure fibrillaire protéolipidique, riche en ponts disulfures, dépourvue d'acides nucléiques (d'après les résultats fournis par la microscopie optique) supporte bien les traitements de la microscopie électronique.

Les sections des nucléoles sont de l'ordre de 1 μ, celles des masses fibrillaires de plusieurs microns. Nous avons observé jusqu'à plus d'une dizaine de microns pour le grand axe et environ 3 μ pour le petit axe. La coupe longitudinale montre une série de filaments situés côte à côte et groupés en faisceaux. En certains points, les filaments voisins divergent d'un petit angle; ainsi les filaments d'un faisceau pénètrent-ils dans un autre. Cette organisation évoque un « quadrillage » ou un « tissage » de filaments plus ou moins courbes et fasciculés avec ses nœuds ou centres de croisement et ses espaces libres. La coupe transversale donne un aspect de mailles lâches, un réseau de courbes peu accentuées. Les filaments eux-mêmes semblent être spiralisés et présentent une épaisseur de 150 Å environ. Ils apparaissent appariés à certains niveaux; en fait, ils suivent leur propre chemin.

Les filaments chromosomiques, répartis dans le suc nucléaire, bien que difficiles à définir en raison d'un aspect empâté (quelquefois ils apparaissent spiralés), semblent se continuer avec ceux de l'inclusion. Ces points de rencontre sont situés sur toute la surface du corps malgré une direction générale des filaments selon le grand axe; en raison de l'épaisseur des coupes, nous n'en voyons que quelques-uns sur une micrographie.

En microscopie électronique, les nucléoles ne sont pas des sphères homogènes, mais des pelotons d'un filament devenu irrégulier, très large, très osmiophile [1]. Au cœur de ce peloton, on constate la présence d'une substance, qui en microscopie optique prend les colorants de l'acide ribo-

nucléique. Le filament nucléolaire lui-même spiralé (dans le cas où nous avons pu saisir cette spiralisation : diamètre du filament 400 Å, le pas de l'hélice 0,1 μ), décrit une large spiralisation plus irrégulière qui intéresse l'ensemble de l'organite. Un nucléole est en rapport avec plusieurs filaments chromosomiques sur nos images, mais nous ne pouvons savoir si sa formation dépend d'un ou de plusieurs chromonemata, ni si le peloton n'est constitué que d'un segment chromosomique modifié ou d'une structure indépendante : le nucléolonema dont le point d'insertion nous échappe (²). Nous ne savons pas non plus si un même filament chromosomique est porteur de plusieurs nucléoles.

Si le nombre chromosomique des cellules somatiques ($2n = 32$) est connu (³), il n'en est pas de même pour le degré de polyploïdation dans les noyaux salivaires. En fait, il varie dans un même tissu et « paraît être en corrélation étroite et rigoureuse avec l'activité sécrétoire » (⁴). Dans certaines parties de la glande salivaire, où les noyaux sont peu développés (6 à 7 μ de diamètre) on ne compte qu'une dizaine environ de nucléoles, et l'on ne rencontre pas la masse fibrillaire. Par contre, elle devient visible dans les cellules de haute activité métabolique des larves âgées de 24 h. Sa présence semble donc coïncider avec un grand nombre de nucléoles.

On peut aussi l'interpréter comme un faisceau de chromonemata; faisceau n'intéressant qu'un segment relativement court de chromonemata déroulés et même à peu près déspiralisés (⁵); et il faut aussi admettre que ces segments sont dépourvus d'acides nucléiques détectables. Tout cela est bien hypothétique; mais nous ne voyons point comment on pourrait expliquer les corps en question sans les rattacher d'une manière ou d'une autre aux chromosomes.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) W. Bernhard, *Exp. Cell. Res.*, Suppl., (6), 1958, p. 17.

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3108.

(3) W. E. Kerr, *Adv. Gen.*, (8), 1956, p. 109.

(4) R. W. Merriam et H. Ris, *Chromosoma*, (6), 1954, p. 522.

(5) M. J. D. White, *Animal Cytology and Evolution*, Cambridge University Press, New-York.

PHYSIOLOGIE. — *Nouvelle contribution à l'étude de la nidation de l'œuf chez la Ratte.* Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'œstrogène qui s'oppose à l'apparition des retards de nidation chez la Ratte ([1]), ([2]), ([3]) est, dans certains cas, indispensable à la réalisation de l'ovoimplantation ([2]).

L'étude du mode d'action de cette hormone ovarienne dans ce domaine est sans doute d'un intérêt primordial pour la compréhension du mécanisme même de la nidation du blastocyste.

L'œstrogène semble avoir une action directe à la fois sur l'œuf et sur l'endomètre. Jusqu'à présent, c'est son action sur ce dernier qui a fait l'objet des investigations les plus précises. Il a été ainsi démontré que l'œstrogène provoque une chute de taux de l'histamine intra-utérine ([4]). Une telle chute a été aussi observée 24 h avant l'ovoimplantation chez la Ratte ([5]).

Pour certains auteurs l'histamine est le médiateur chimique par l'intermédiaire duquel l'œstrogène manifeste certains de ses effets ([6]). Rappelons aussi que, pour Shelesnyak, ce même médiateur est responsable de la décidualisation endométriale ([7]). Pour d'autres, l'équilibre histamine-histaminase de l'endomètre semble être sous un contrôle hormonal ([8]), ([9]).

Nous pouvons nous demander alors si l'action favorable de l'œstrogène sur la nidation est due uniquement à une libération (ou activation) de l'histamine. Dans ce cas, d'autres substances, capables de provoquer la libération de ce médiateur — ou d'assurer sa présence sous forme active — devraient être aussi efficaces que l'hormone pour réaliser l'ovoimplantation.

Nos expériences ont été effectuées chez la Ratte castrée au 4e jour de la gestation et traitée à la progestérone. Dans ces conditions, chez cet animal, l'adjonction d'œstrogène est nécessaire à la nidation ([2]).

Les substances utilisées ont été, d'une part des histaminolibérateurs, comme le 48/80 ou la pyrathiazine ([10]), d'autre part, l'α-aminoguanidine, inhibiteur spécifique de l'histaminase ([11]).

Au tableau I figurent les résultats obtenus. On constate que, sauf l'œstradiol, aucune des substances utilisées n'a favorisé l'ovoimplantation.

Il a été signalé que la pyrathiazine, donnée par voie « systémique », provoque chez l'animal pseudogestant des déciduomes « spontanés » ([7]), ([10]), mais reste inactive chez la Ratte castrée non gestante et traitée à la progestérone ([12]).

La présence des blastocystes dans les cas rapportés ici n'a pas pu modifier les résultats obtenus. On sait que Courrier et Kehl avaient déjà

constaté, en 1931, que l'injection sous-cutanée d'œstrogène détermine l'apparition de gaines déciduales périvasculaires dans l'utérus du Lapin en phase lutéinique de pseudogestation alors qu'il n'a pas subi d'irritation mécanique directe ([13]). Ceci a été confirmé pour le Rat ([14]).

On peut supposer que l'œstrogène agit ainsi en assurant, en plus d'une libération éventuelle d'histamine, la réalisation d'autres conditions aussi indispensables. Une de ces conditions serait que l'hormone permettrait à l'endomètre de réagir à l'action des médiateurs du type de l'histamine, par une augmentation de sa perméabilité capillaire.

Tableau I.

Nombre d'animaux.	Heure du 4e jour durant laquelle la castration a eu lieu.	Traitement surajouté aux 5 mg (de progest./jour)	Nombre d'animaux avec nidations au 12e jour.
22	9 h-12 h	0	1
16	19 h-20 h	0	7
12	9 h-12 h	Œstradiol, 1 γ le 7e jour (*)	7
6	»	48/80, 1 μg/g du poids corporel le 7e jour (**)	0
10	»	Pyrathiazine, 20 mg le 7e jour (**)	0
10	»	α-aminoguanidine, 10 mg deux fois par jour les 5e, 6e, 7e et 8e jours (*)	1
10	»	Id. et en plus, pyrathiazine, 20 mg le 7e jour (**)	0

(*) Voie sous-cutanée. (**) Voie intrapéritonéale.

Cette augmentation de la perméabilité capillaire, que nous considérons comme la condition-clef pour la métamorphose endométriale, peut être mise en évidence à l'aide de colorants macromoléculaires comme le bleu de Geigy.

On trouvera ailleurs la technique ainsi que nos observations concernant des Rattes en phase progestative artificielle ([15]).

Au cours de la gestation, le test au bleu de Geigy devient positif — coloration bleu des régions de nidation — à partir de la 110e heure de la gestation, bien que les blastocystes soient encore libres dans l'utérus, mais privés de leur zone pellucide.

Dans une autre série d'expériences, le même test a été employé chez des animaux castrés au 4e jour de la gestation et traités à la progestérone, soit seule, soit avec en plus du 17-*b*-œstradiol en une seule fois. Suivant nos résultats (tableau II), l'œstrogène, dans les conditions étudiées, était aussi indispensable que les blastocystes pour qu'une augmentation de la perméabilité capillaire apparaisse aux points de l'endomètre où vont

s'effectuer les nidations. On remarque, en outre, que l'œstrogène, injecté le jour même ou le lendemain de l'opération, demande un temps de latence plus long pour manifester son action.

TABLEAU II.

Traitement.	Œstradiol.	Jour de la gestation durant lequel le test au bleu de Geigy a été employé. 4e.	5e.	6e.	7e.	8e.
Gestation normale	–	Nég. (*)	Pos.	–	–	–
Gestation normale. Ligature de l'oviducte le 2e jour	–	–	Nég.	Nég.	–	–
Castration le 4e jour de la gestation à 10-12 h, 5 mg de progestérone par jour	–	–	Nég.	Nég.	Nég.	Nég.
Id	le 4e jour	–	Nég.	Pos.	–	–
Id	le 5e jour	–	–	Sur certains Pos.	Pos.	–
Id	le 6e jour	–	–	–	Pos.	–

(*) C'est seulement dans ce cas que les blastocystes recueillis possédaient leur zone pellucide.

Conclusions. — 1° Diverses substances étudiées : 48/80, pyrathiazine, α-aminoguanidine, n'ont pas pu remplacer l'action favorable de l'œstradiol pour réaliser l'ovoimplantation chez des rattes castrées au 4e jour de la gestation.

2° Dans les mêmes conditions, l'œstrogène s'est révélé indispensable à l'apparition d'une augmentation de la perméabilité capillaire de l'endomètre au niveau de la fixation du blastocyste.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) R. COURRIER et M. BACLESSE, *IIIe Réunion des Endocrinologistes de langue française*, 1955, p. 1.
(2) G. MAYER, *Bull. Soc. Belg. Gynéc. Obst.*, 29, 1959, p. 1.
(3) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3216.
(4) M. C. SHELESNYAK, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 739.
(5) M. C. SHELESNYAK, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 100, 1959, p. 380.
(6) E. SPAZIANI et C. M. SZEGO, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 713.
(7) M. C. SHELESNYAK, *Mem. Soc. Endocr.*, 6, 1959, p. 84.
(8) A. AHLMARK et H. SWANBERG, *Acta Endocr.*, 12, 1953, p. 279.
(9) R. KAPELLER-ADLER, *Ciba Foundation Symposium on Histamine*, 1956, p. 272.
(10) M. C. SHELESNYAK et P. F. KRAICER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2126.
(11) B. HALPERN, *IIIe Congrès international d'Allergologie*, Paris, 1958, p. 392.
(12) R. COURRIER et A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486; *voir* aussi Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1468.
(13) R. COURRIER et R. KEHL, *C. R. Assoc. des Anatomistes*, 26e réunion; Varsovie, 1931, p. 144; *voir* aussi R. COURRIER et L. CHEDID, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1001.
(14) T. H. JOHNSON et M. C. SHELESNYAK, *J. Endocrin.*, 17, 1958, p. XXI.
(15) A. PSYCHOYOS, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1384.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie Collège de France.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *L'acétylcholine comme transmetteur possible de l'inhibition synaptique chez l'Aplysie.* Note (*) de MM. **Ladislav Tauc** et **Hersch Gerschenfeld** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons déjà signalé (2) que l'état d'excitation du neurone ganglionnaire de l'Escargot est modifié par l'acétylcholine (ACh) à très faibles concentrations. Le fait frappant fut la constatation que tandis que certaines cellules étaient excitées, d'autres neurones du même ganglion étaient inhibés. Nous avons repris cette étude sur les neurones du ganglion abdominal de l'Aplysie, non seulement plus faciles à pénétrer avec des microélectrodes, mais aussi plus simples quant au nombre des afférences reçues.

Les cellules nerveuses d'*Aplysia depilans* furent préparées et pénétrées suivant la technique habituelle (3) avec deux électrodes capillaires, l'une réceptrice, l'autre permettant de changer à volonté le potentiel de membrane par passage d'un courant approprié. La préparation était constamment perfusée par de l'eau de mer, soit pure, soit additionnée de chlorure d'acétylcholine ou d'autres produits étudiés.

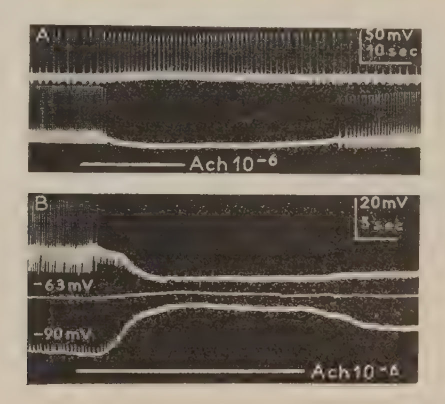


Fig. 1.

A. Enregistrements intracellulaires simultanés de la réaction de deux neurones autoactifs du ganglion abdominal de l'Aplysie à l'application d'une solution 10^{-6} de chlorure d'acétylcholine (trait horizontal). Les réponses sont caractéristiques des neurones du type D (tracé supérieur) et H (tracé inférieur).

B. Réponse du neurone du type H à l'application d'une solution 10^{-6} de chlorure d'acétylcholine à trois différents niveaux du potentiel de membrane : état autoactif normal et hyperpolarisations imposées (— 63 et — 90 mV). A côté des spikes, des potentiels post-synaptiques d'inhibition (PPSI) apparaissent spontanément. Remarquons que les PPSI, de même que la réponse membranaire à l'ACh montrent à — 90 mV leur polarité inversée, tandis qu'à — 63 mV, les PPSI aussi bien que la réponse à l'ACh ont pratiquement disparu.

Nous avons ainsi pu constater que côte à côte, dans le même ganglion, existent deux catégories de neurones qui réagissent chacune d'une façon complètement différente à l'acétylcholine. Nous les avons conventionnellement désignées comme neurones du type D et H. Le neurone D est dépolarisé par l'acétylcholine pour n'importe quel potentiel de membrane et la fréquence du « spike » d'un neurone autoactif, qui est un bon critère de l'état d'excitation, accrue. Au contraire, dans le type H, l'application d'ACh provoque une hyperpolarisation et une diminution de la

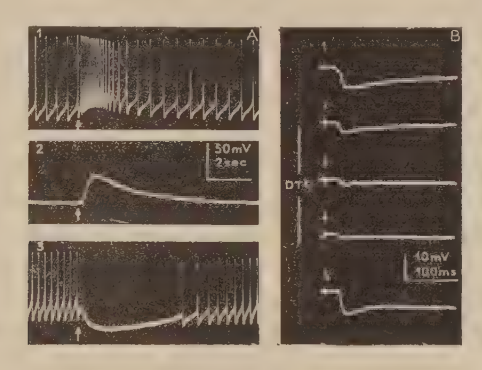


Fig. 2.

A. Réponse du neurone d'Aplysie à l'injection électrophorétique locale d'acétylcholine (flèches) sur le soma. Durée de l'injection, 200 ms. En 1, neurone autoactif du type D; en 2, le même neurone après suppression de l'activité spontanée par l'hyperpolarisation; en 3, neurone autoactif du type H.

B. Sous l'action d'une solution 10^{-4} de *d*-tubocurarine (DTC) l'amplitude du potentiel post-synaptique d'inhibition (1) provoqué par la stimulation des afférences inhibitrices diminue rapidement (2-4, respectivement après 30, 50 et 90 s). L'effet est réversible et le PPSI après 7 mn de lavage atteint de nouveau son amplitude d'origine (5).

fréquence ou même une suppression de l'autoactivité (*fig.* 1 A). Cependant dans ce dernier cas, le sens de l'effet est renversé si le potentiel de repos est augmenté par le passage de courant « entrant » (*fig.* 1 B); pour un certain potentiel de membrane, l'effet de l'ACh sur la polarisation est nul. Il est remarquable de constater que ce potentiel d'inversion est rigoureusement égal au potentiel d'inversion des post-potentiels d'inhibition (PPSI), c'est-à-dire aux environs de — 60 mV [4]. On peut donc supposer que dans les deux cas les variations de perméabilité intéressent les mêmes ions. En plus, fait très important, seules les cellules du type H possèdent, à côté d'afférences excitatrices, des afférences inhibitrices révélées par des PPSI, jamais observés dans les neurones du type D.

Dans les neurones du type H, l'action immédiate de l'ACh peut se manifester jusqu'à une concentration de $0{,}5.10^{-12}$, tandis que le type D est moins sensible et ne répond plus aux concentrations inférieures à 10^{-10}. L'ésérine renforce les effets de l'ACh sur les deux types. La carbamylcholine

s'avère plus active que l'ACh à la même concentration. Ces deux faits suggèrent la présence d'un système cholinestérasique spécifique.

Le type de réponse H ou D dépend des propriétés membranaires particulières de l'ensemble de la membrane cellulaire et non seulement de la membrane subsynaptique. En effet, l'injection électrophorétique locale d'ACh à l'aide d'une microélectrode de 3 μ de diamètre [suivant la méthode de Castillo et Katz ([5]) sur la membrane somatique], donc loin des terminaisons synaptiques ([6]) donne le même type de réponse que la perfusion (*fig.* 2 A). Cependant l'injection locale d'ACh sur la membrane axonique proche du soma et riche en terminaisons synaptiques est suivie d'un effet beaucoup plus prononcé. En aucune façon les effets opposés de l'action de l'ACh ne peuvent donc être expliqués par la mise en activité d'interneurones d'excitation ou d'inhibition.

De faibles concentrations de *d*-tubocurarine (10^{-4} à 10^{-6}), dont on sait qu'elle bloque la transmission sur les synapses cholinergiques seules, font rapidement diminuer l'amplitude des PPSI jusqu'à leur disparition complète (*fig.* 2 B). Les solutions d'hexaméthonium et de sulfate d'atropine produisent le même effet. Les potentiels post-synaptiques d'excitation ne sont pas affectés, ni l'excitabilité électrique de la membrane. En présence de *d*-tubocurarine, l'injection locale d'ACh reste sans effet dans les deux types de neurones.

Étant donné que l'acétylcholine existe dans le système nerveux de l'Aplysie ([7]) à côté d'un système cholinestérasique spécifique, et que les résultats de nos expériences sont en accord avec les critères exigés pour considérer une synapse comme cholinergique, il nous paraît très vraisemblable que chez cet animal l'acétylcholine soit le transmetteur synaptique de l'inhibition.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

([1]) Boursier du Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas de la République Argentine.

([2]) L. Tauc et H. Gerschenfeld, *J. Physiol.*, Paris, 52, 1960, p. 236.

([3]) L. Tauc, *J. Physiol.*, Paris, 47, 1955, p. 769.

([4]) L. Tauc, *Arch. Ital. Biol.*, 96, 1958, p. 78.

([5]) J. del Castillo et B. Katz, *J. Physiol.*, London, 128, 1955, p. 157.

([6]) L. Tauc, *J. Physiol.*, London, 152, 1960, p. 36 P.

([7]) Z. M. Bacq, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 120, 1935, p. 243.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S., Paris, et Institut de Biologie marine, Arcachon.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Métabolisme du radioiode par le fœtus de chat au voisinage du terme.* Note (*) de M. **André Vérain** et Mme **Alice Vérain-Pinoy**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude chromatographique des thyroïdes de chattes et de fœtus au voisinage du terme a permis de mettre en évidence une radioactivité spécifique plus élevée chez le fœtus que chez la mère, un métabolisme iodé semblable et sensiblement du même ordre, un rapport hormone sur iodure égal ou légèrement supérieur à l'unité sauf pour quelques individus chez qui il est nettement abaissé.

Depuis quelques années, le passage de l'iode radioactif de la mère au fœtus a intéressé le chercheur qui l'a étudié chez diverses espèces animales. Ce problème peut être abordé de maintes façons : soit par l'étude de la répartition de la radioactivité dans l'organisme fœtal, soit par l'hydrolyse et la séparation chromatographique des thyroglobulines maternelles et fœtales, soit enfin, par l'étude de la sécrétion thyroïdienne de la mère ou du fœtus et la recherche des hormones dans le plasma : recherche indirecte par l'établissement du rapport H/P ou du P. B. I., recherche directe par l'extraction des hormones et leur caractérisation chromatographique.

Depuis 1949, A. Jost, M. Marois, F. Morel (1), (2) établissaient la fixation de ^{131}I par la thyroïde du fœtus. La même année, Koneff et coll. (3) prouvaient le pouvoir de synthèse de la thyroïde embryonnaire chez le fœtus de vache. En 1951, Gorbman, Lissitzky et coll. (4) reprenant le même matériel montraient que la répartition de l'iode marqué entre les corps thyroïdes d'une vache et son fœtus au voisinage du terme s'opère inégalement au bénéfice du second. Le corps thyroïde du fœtus concentre environ sept fois plus les iodures injectés et réalise avec une rapidité plus grande la synthèse de la thyroxine. En 1956, la thyroïde d'embryon de poulet est étudiée par Blanquet et Mounier (5). Geloso (6) montre que la thyroïde du fœtus du rat métabolise de la mono- et diiodotyrosine ainsi que de la 3.5.3'-triiodothyronine et de la thyroxine. En même temps, B. Nataf, J. Roche et coll. (7), injectant de l'iode radioactif à dose traceuse à des rattes en fin de gestation le retrouvaient très vite dans le fœtus dont le plasma est, dès la première heure, plus radioactif que celui de la mère. En 1957, Barnes et coll. (8) reprenaient ces études chez le Mouton. En 1957 et 1958, R. Courrier et L. Zizine (9), (10) injectent de l'iodure marqué à la lapine gestante et montrent que le rapport des radioactivités globulaires et plasmatiques est beaucoup plus élevé chez le fœtus que chez la mère. Geloso (11), en 1958, injecte du ^{131}I à des rattes gestantes thyroïdectomisées et trouve dans le plasma fœtal de la thyroxine marquée. Lissitzky et Vigne en 1960 (12) montrent l'importance de la triiodothyronine dans le plasma de brebis gestante et d'agneau.

La présente étude a été réalisée chez la Chatte gestante, car ce félin présente des caractères biologiques différents de ceux des animaux de laboratoire habituels. Cet animal est plus évolué, la ponte est provoquée par le coït et la gestation dure de 62 à 65 jours.

Technique. — Toutes les chattes ont reçu, per os, des doses variant de 500 à 600 μC, 24 à 96 h avant le prélèvement des thyroïdes. Les animaux sont saignés par intracardiaque, les glandes prélevées, rapidement pesées et congelées. Pour les fœtus, le processus est le même : une pesée et une mensuration permettent d'établir leur âge d'après les données de la thèse de Gros [14]. Les thyroïdes sont alors traitées suivant la méthode de Roche, Lissitzky et Michel [15], [16] modifiés par Tong et Chaikoff [17]. Le protocole détaillé, éprouvé sur 96 chats et 50 rats, sera décrit dans un autre Mémoire.

Résultats. — L'étude des paramètres pondéraux et chromatographiques de huit chattes et de leurs 36 fœtus met en lumière les faits suivants :

1° Chez le fœtus de 50 jours, le rapport du poids de la thyroïde au poids de l'animal est 4 à 5 fois plus élevé que chez l'adulte ; chez l'animal à terme, il n'est plus que le double.

2° Lorsqu'on considère la radioactivité spécifique thyroïdienne au moment du sacrifice, on constate qu'elle est plus élevée chez les fœtus que chez la mère ; ce n'est qu'après la naissance que cette proportion s'inverse. Chez la chatte 35 et sa portée, cette différence était particulièrement nette (de 1 à 3).

3° La radioactivité totale ainsi que la proportion des produits élaborés varie notablement entre les fœtus d'une même mère.

4° La proportion de monoiodotyrosine vis-à-vis de la diiodotyrosine est toujours supérieure à 50 % et ce taux est à peu près constant dans une même portée.

5° Toutes les chattes, soit pleines, soit venant de mettre bas, ont un rapport hormone sur iodure peu supérieur à 1 (1 à 3 sauf pour la chatte 35 où il est monté à 10). Les chatons à terme ou les fœtus ont ce même rapport parfois très abaissé.

6° La triiodothyronine (T 3) n'a jamais pu être mise en évidence dans les thyroïdes de fœtus non à terme. Par contre, dans le sérum des chattes en fin de gestation, il a été possible d'identifier de la thyroxine (T 4) et de la T 3 à côté de fortes proportions d'iodure. Chez quelques fœtus, nous avons pu extraire du sérum des iodures et de la T 4, jamais de T 3. Chez les chatons de la chatte 29, une très faible quantité de T 3 a été révélée. Chez des chatons âgés de 32 h lors du sacrifice, la proportion de T 3 était nettement supérieure.

Discussion. — Ces résultats appellent cependant certains commentaires :

1° La thyroïde de chatte correspond, comme chez la Ratte, à 0,01 %

du poids de l'animal; le fœtus a un rapport sensiblement double, ce qui est encore la moitié environ de la valeur admise chez l'Homme.

2° Comme chez les autres mammifères, la thyroïde fœtale en fin de gestation capte l'iode injecté à la mère et le métabolise. A la naissance, le taux d'iode intrathyroïdien baisse beaucoup plus vite chez le jeune que chez la mère.

3° Les variations d'activité chez les divers fœtus d'une même mère permettent de penser que la répartition de l'iode radioactif n'est pas homogène à travers le placenta, ce qui semble plus vraisemblable que d'invoquer une différence de développement des thyroïdes.

4° La présence de T 3 chez les chattes en fin de gestation et les chatons, après mise bas, est en accord avec l'hypothèse de Lissitzky selon laquelle « la thyroïde sécrèterait préférentiellement l'hormone métaboliquement la plus active à l'occasion d'un état physiologique lié à une activité métabolique et anabolique très intense ». La mise en évidence de cette hormone dans le sérum est beaucoup plus significative que dans la thyroïde.

Conclusion. — Il se dégage de cette étude qu'au voisinage du terme, le fœtus métabolise de façon légèrement plus active que la mère l'iode qui a traversé la barrière placentaire. Des expériences en cours nous permettront de fixer l'âge à partir duquel la thyroïde fœtale commence à fonctionner ainsi que le temps de passage de l'iode de la chatte au fœtus.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. Jost, M. Marois et F. Morel, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1959, p. 142.
(2) *Ibid.*, 146, 1952, p. 1066.
(3) Koneff, Nichols, Wolff et Chaïkoff, *Endocrinology*, 45, 1949, p. 242.
(4) Gorbman, Lissitzky, Michel et Roche, *Endocrinology*, 51, 1952, p. 546; *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1642.
(5) Blanquet et Mounier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 627.
(6) Geloso, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2140.
(7) B. Nataf, M. Sfez, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 324.
(8) Barnes, Warner, Marks et Bustad, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 325.
(9) R. Courrier et L. Zizine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 258.
(10) R. Courrier et L. Zizine, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2976.
(11) Geloso, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 168.
(12) Lissitzky et Vigne, *Anal. d'endocr.*, 20, 1959, p. 506-510.
(13) *Loc. cit.* (12).
(14) G. Gros, *Thèse Doctorat en Médecine*, Alger, juillet 1936.
(15) Roche, Lissitzky et Michel, *Methods of Biochemical Analysis*, I 1954, p. 243 à 263.
(16) S. Lissitzky, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1952.
(17) W. Tong et I. L. Chaïkoff, *J. Biol. Chem.*, 232, 1958, p. 939.

(Laboratoire de Physique, Laboratoire de Chimie biologique, Faculté mixte de Médecine et Pharmacie, Alger.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la section des veines portes hypophysaires sur la cytologie de l'antéhypophyse du Canard Pékin ♂.* Note (*) de M. **Ivan Assenmacher** et Mme **Andrée Tixier-Vidal** (1), présentée par M. Robert Courrier.

A la suite de la section des veines portes hypophysaires chez le Canard Pékin ♂, les cellules de l'antéhypophyse présentent à des degrés divers le même type de modification : réduction de volume puis dédifférenciation. Dans l'ordre décroissant de sensibilité à ce processus, on peut les ranger ainsi : ε à prolactine β à FSH, δ à TSH, γ à LH et α.

La section des veines portes hypophysaires altère profondément la fonction gonadotrope hypophysaire et, partiellement, également les fonctions thyréotrope et corticotrope du Canard. Une étude critique a montré que l'atrophie testiculaire consécutive à cette intervention ne semble pas être due à une déficience quantitative ni à une ischémie quantitative du parenchyme hypophysaire, mais plutôt à une altération des fonctions sécrétrices et excrétrices de l'antéhypophyse (2). L'étude cytologique fine de la préhypophyse, qui représente le complément indispensable de ces expériences, a pu être entreprise après que des données fondamentales sur la cytologie hypophysaire du Canard aient été récemment établies (3).

La présente étude concerne huit animaux opérés fin octobre selon la technique précédemment décrite et sacrifiés en décembre, après un séjour de trois semaines à la lumière permanente, ainsi que huit témoins du même âge, soumis, à la même époque, au même traitement lumineux. A l'autopsie, quatre sujets sur les huit opérés présentent une involution testiculaire malgré le stimulus lumineux. En revanche, l'exploration, à l'aide du radio-iode, de la fonction thyroïdienne, montre chez les huit sujets opérés une réduction de 25 % du taux d'excrétion par rapport aux témoins, mais une fixation iodée et des synthèses thyroïdiennes normales (4).

Les conditions de fixation sont imposées par la nécessité — en vue d'un contrôle post-opératoire —, de maintenir intactes les connexions anatomiques entre l'hypothalamus et l'hypophyse. La région hypothalamo-hypophysaire entière est donc fixée au Bouin pendant un mois, puis décalcifiée à l'acide trichloracétique à 5 %, enfin, après inclusion, coupée en série à 5 et à 8 μ. Les coupes ainsi obtenues sont ensuite soumises aux techniques de colorations utilisées précédemment après fixation au Bouin-Hollande-sublimé selon Herlant (3). La comparaison entre les résultats obtenus après les deux types de fixation chez des animaux témoins soumis au même traitement lumineux, nous a montré que malgré nos conditions de fixation, *a priori* défavorables, les six types cellulaires déjà décrits (3) sont parfaitement bien conservés. Les techniques suivantes se

sont avérées les plus favorables : bleu Alcyan à pH 0,2-PAS; trichrome de Herlant au bleu d'alizarine légèrement modifié; PAS-hémalun.

Les résultats sont résumés dans le tableau I. Après section des veines portes (SVP) la déconnexion vasculaire de la préhypophyse avec la région de l'éminence médiane riche en granulations neurosécrétoires peut être définitive (SVP déf.); ou bien des reconnexions post-opératoires peuvent s'établir entre les deux territoires, soit sous forme de veines portes (Rég. V) ou de capillaires (Rég. C) régénérés. Pour chaque type cellulaire, le nombre de croix est proportionnel à l'abondance des cellules, le diamètre du cercle au volume cellulaire moyen. Le degré de noircissement des cercles indique

TABLEAU I

N° Canard	état du syst. p.	testicules	lobe caudal			lobe céphalique			
			cel. α ACTH?	cel. γ LH	cel. δ TSH	cel. δ TSH	cel. β FSH	cel. ε Prolact.	cel. χ ?
témoin 2186	**normal**	90g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + + ○	+ + ○
témoin 2227	normal	84,5g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + ○	+ + + ○	+ + + + ◉	+ + + + ○	+ + ○
S.V.P. 2344	Rég. V.	118g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + + + ◉	+ + + + ○	+ + ∘	+ + ∘
S.V.P. 2328	Rég. V.	106g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + + ◉	+ + ◉	+ + + + ○	+ + ∘	+ + ○
S.V.P. 2324	Rég. V.	69,2g. condit. compl	+ + + + ○	+ + + + ○	+ + + ∘	+ + + ∘	+ + + ○	+ + ○	+ + ○
S.V.P. 2348	Rég. C.	36,7g. condit. max.	+ + + + ○	+ + + ○	+ + + ●	+ •	+ + ○	+ ○	+ •
S.V.P. 2346	S.V.P. déf.	4,9g. cytes I	+ + ○	+ + ○	+ + •	–	+ ○	±	+ + ●
S.V.P. 2339	S.V.P. déf.	0,76g. repos total	+ + ○	+ + ○	+ + •	–	+ + ○	–	+ + ●
S.V.P. 2313	S.V.P. déf.	0,91g. repos total	+ ∘	+ ∘	±	–	+ + ○	–	+ + ●
S.V.P. 2350	S.V.P. déf.	0,78g. repos total	+ + ○	+ + ○	+ + •	+	+ + ○	–	+ + ●

le degré de condensation de la cellule. Rappelons la signification fonctionnelle de quatre des six types cellulaires de l'antéhypophyse du Canard ([3]) : β : FSH; γ : LH; ε : prolactine; δ : TSH. Notons encore que la préhypophyse est divisée en deux lobes, le lobe céphalique (cellules β, ε, δ, χ) et le lobe caudal (cellules α, γ, δ).

Chez les témoins, nous retrouvons les résultats récemment décrits chez des Canards soumis à la lumière permanente ([5]), à savoir une stimulation importante des cellules à hormones gonadotropes (β, γ, ε), ainsi que des cellules α et δ.

Chez les opérés, l'examen des préparations conduit d'abord à une remarque générale. Le premier stade de la modification cytologique semble être une réduction des volumes du cytoplasme et du noyau, souvent accompagnée d'une condensation des granulations. Au stade extrême, la fonte du cytoplasme rend l'identification du type cellulaire impossible; les cellules prennent l'aspect de cellules embryonnaires indifférenciées (sur

le tableau : —). D'autre part, l'analyse du comportement de chaque type cellulaire révèle des particularités intéressantes. On constate un bon accord entre les modifications cytologiques affectant les trois types de cellules à hormones gonadotropes et l'état des testicules. Parmi elles ce sont les *cellules à prolactine* qui sont, de loin, les plus touchées chez les opérés à testicules involués. D'ailleurs, même chez les opérés à conditionnement testiculaire complet, leur développement est nettement inférieur à celui des témoins. Les *cellules à FSH* sont elles aussi, toujours plus petites et moins PAS-positives, même chez les sujets à conditionnement testiculaire complet, que chez les témoins. Il ne semble pas, d'autre part, exister de parallélisme étroit entre le comportement des *cellules à LH* et celui des *cellules à FSH* (*voir* n°s 2313, 2346 et 2348). Par contre, le comportement des *cellules* α, qui par ailleurs n'ont aucun rapport avec la fonction gonadotrope, est très comparable à celui des cellules à LH, avec lesquelles elles sont topographiquement intriquées; ces cellules ne sont modifiées que lorsque la section des veines portes est totale. Enfin le nombre des *cellules* δ à TSH est assez variable. Encore que condensées chez tous les opérés, elles sont cependant très nettement moins abondantes chez les sujets à section totale. Cette différence contraste avec l'homogénéité des réponses obtenues chez tous les opérés lors de l'exploration de la fonction thyroïdienne avec le radio-iode. Ce manque de corrélation étroite entre l'aspect cytologique des cellules δ et le fonctionnement thyroïdien pose un problème que nous discuterons ultérieurement.

En conclusion, la section des veines portes hypophysaires modifie les cellules préhypophysaires selon un processus qui tend à une dédifférenciation. Les différences observées dans le comportement de chaque type cellulaire incitent à penser que les mécanismes hypothalamiques qui règlent leur fonctionnement respectif pourraient être de divers types. Dans l'ordre décroissant de leur sensibilité à l'opération les cellules se classent ainsi : $\varepsilon > \beta > \delta > \gamma > \alpha$.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mme E. Laplante, biologiste du C. N. R. S.

(2) I. Assenmacher, *Arch. Anat. microsc. et Morphol. exp.*, 1958, p. 447.

(3) M. Herlant, J. Benoit, A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2936.

(4) I. Assenmacher et A. Tixier-Vidal, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 391.

(5) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, Xe *Congrès International de Biologie cellulaire*, Paris, 1960, p. 240.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE BIOLOGIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Recherche de la phosphatase alcaline dans le rein du rat à l'aide du microscope électronique.* Note de Mme **Wanda Byczkowska-Smyk** [1] et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

La phosphatase alcaline a été mise en évidence dans des coupes ultrafines du rein du rat, fixé au formol et inclus dans une matière plastique hydrosoluble. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes.

La localisation de la phosphatase alcaline du rein de rat a été déjà démontrée au microscope électronique, notamment par Brandes et coll. [2] et Mölbert et coll. [3], [4]. La méthode employée par ces auteurs comporte une préfixation osmique, une incubation dans le substrat de Gomori, une postfixation osmique et enfin une inclusion au méthacrylate.

Nous avons effectué la même recherche par une méthode très différente, dans le but de savoir d'une part, s'il est possible de faire agir le réactif directement sur la coupe ultrafine, d'autre part, de comparer les effets de deux fixateurs différents sur la réaction enzymatique. Pour cela, nous avons utilisé comme milieu d'inclusion un polyépoxyde hydrosoluble (CIBA) [5] qui permet l'emploi de fixateurs autres que l'acide osmique.

Matériel et méthode. — Des morceaux de rein de rat normal sont préfixés pendant 15 mn à 3° C au formol 10 % tamponné selon Michaelis au pH 7,3.

Le tissu est ensuite mis à incuber à 37° C dans le milieu de Gomori [6], [7], contenant 2 % de β-glycérophosphate de sodium, au pH 9,0, pour une durée variant de 30 mn à 1 h. Il se forme alors du phosphate de cobalt, dont on pouvait supposer qu'il est imperméable aux électrons. Ainsi nous avons, soit arrêté la réaction au stade de phosphate de cobalt, soit poursuivi la réaction de Gomori jusqu'au stade de sulfure de cobalt.

Les morceaux témoins sont incubés dans le substrat sans glycérophosphate.

Une partie des prélèvements incubés est soumise à une postfixation osmique de 30 mn et incluse dans le méthacrylate ou dans le polyépoxyde. D'autres morceaux sont inclus dans le polyépoxyde sans postfixation.

Afin d'essayer cette même réaction directement sur les coupes ultrafines, nous avons mis à flotter des coupes de tissus fixés au formol et inclus dans le polyépoxyde à la surface du même substrat pour une durée de 30 mn à 6 h.

Observations. — Malgré la présence d'un certain nombre d'artéfacts, notamment au niveau des mitochondries, la conservation générale du tissu fixé au formol peut être considérée comme satisfaisante. Elle permet de reconnaître sans ambiguïté tous les composants du rein normal.

Après 30 mn d'incubation dans le substrat, on reconnaît sur toutes les images des précipités de phosphate ou de sulfure de cobalt, localisés sur les

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Tubes contournés d'un rein de rat, incubé 1 h. Précipités très denses le long des membranes de Pease et sur la bordure en brosse (B. br.). (G × 28 200.)

Fig. 2. — Même rein incubé 30 mn. Les précipités sont beaucoup plus fins. (G × 24 000.)

Fig. 3. — Rein de rat incubé 30 mn. Coupe tangentielle de la bordure en brosse avec les précipités du réactif. (G × 24 000.)

Fig. 4. — Même rein incubé 30 mn. Dépôts sur les membranes de Pease. Noyau (N) et mitochondries (m) sans précipités. (G × 30 000.)

membranes de Pease et sur la surface des microvilli de la bordure en brosse des tubes contournés (*fig.* 1-4). Si l'incubation est prolongée jusqu'à 1 h, on obtient des dépôts de sels de cobalt beaucoup plus denses (*fig.* 1). Le noyau et les autres structures cellulaires ne montrent pas de réaction.

Les témoins incubés sans glycérophosphate sont toujours restés négatifs.

On n'observe pas de différences entre les résultats obtenus avec ou sans traitement au sulfure d'ammonium. L'ion sulfure ne change donc pas le contraste des coupes examinées au microscope électronique.

La postfixation osmique est très importante. Les tissus fixés au formol, incubés, puis inclus sans postfixation au polyépoxyde ont toujours été négatifs. Le processus de l'inclusion ou de la polymérisation fait donc disparaître les précipités de phosphate ou de sulfure de cobalt.

Enfin, contrairement à ce que nous attendions, nous n'avons jamais pu constater de réaction positive par traitement direct des coupes ultrafines.

Discussion. — Nos résultats sont très semblables à ceux obtenus après fixation osmique par les auteurs déjà cités. Quoique notre méthode soit sensiblement différente de la leur, l'activité de la phosphatase alcaline reste localisée aux mêmes endroits. La préfixation au formol ne provoque donc pas de déplacement de l'activité enzymatique. Bien qu'elle introduise quelques défauts de conservation, notre technique possède des avantages : d'abord, la pénétration du tissu par le substrat est bien meilleure qu'après préfixation à l'osmium, ce qui rend la réaction visible dans la totalité du bloc. Ensuite, elle permet l'application de la méthode de Gomori sans aucune modification, voire même avec simplification : la transformation du phosphate en sulfure n'est pas indispensable. Les précipités des sels de cobalt sont très bien visibles sur le fond peu contrasté obtenu après fixation au formol. L'utilisation de sels d'argent ou de plomb n'est donc pas nécessaire (2), (3), (4). Il ne semble pas qu'une réaction spécifique puisse avoir lieu à l'intérieur des coupes ultrafines *après* l'inclusion au polyépoxyde.

(1) Boursière de la Fondation Rockefeller.

(2) D. BRANDES, H. ZETTERQUIST et H. SHELDON, *Nature*, 177, 1956, p. 382.
(3) E. MÖLBERT, F. DUSPIVA et O. DEIMLING, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 387.
(4) E. MÖLBERT, F. DUSPIVA et O. DEIMLING, *Histochimie*, 2, 1960, p. 5.
(5) W. STÄUBLI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(6) J. GOMORI, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 42, 1939, p. 23.
(7) A. G. E. PEARSE, *Histochemistry*, London, 1960.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

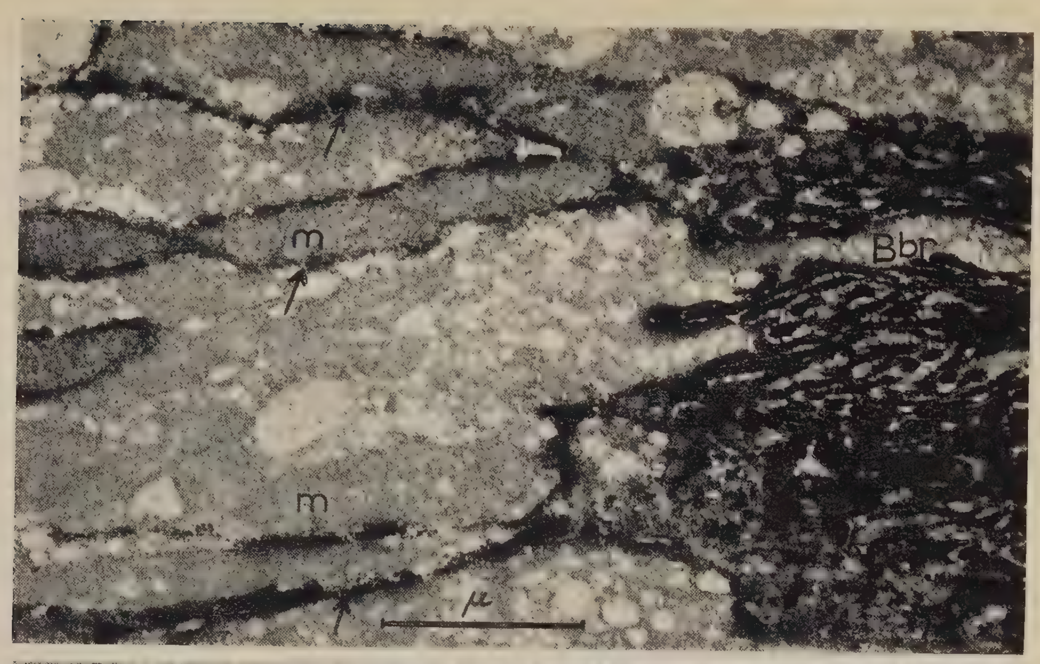


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

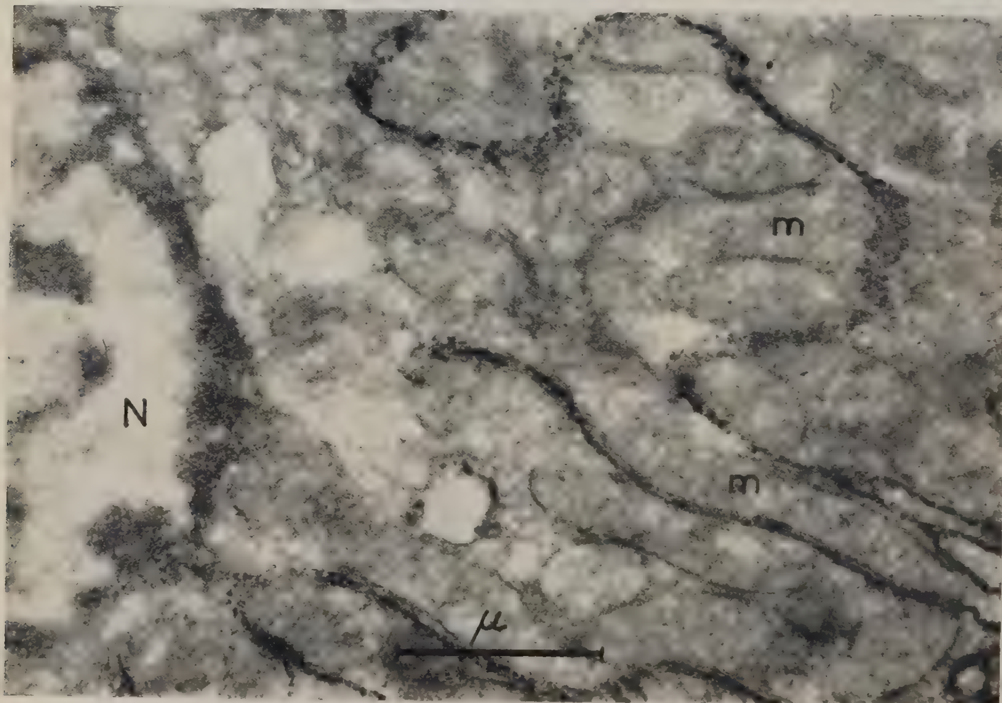


Fig. 4.

RADIOBIOLOGIE. — *Efficacité biologique relative des protons de* 157 MeV. Note de M. **Paul Bonet-Maury**, Mlle **Aliette Deysine**, MM. **Marcel Frilley** et **Claude Stefan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les auteurs ont exposé des souris à un faisceau de protons de 157 MeV et déterminé la courbe dose-mortalité. Pour l'effet létal sur des souris irradiées *in toto*, l'efficacité biologique de ces protons, relative aux rayons X de 250 kV, est de 0,77 ± 0,1.

Le synchrocyclotron du Laboratoire Joliot-Curie de l'Institut du Radium (1) produit un faisceau de protons de 157 MeV dont l'intensité et la géométrie sont convenables pour l'étude des effets biologiques, des rayonnements de cette nature, sur la Souris ou des organismes plus petits.

La détermination de l'efficacité biologique relative (EBR) de ces protons est intéressante, non seulement pour réaliser une radioprotection correcte autour de ce faisceau, mais aussi pour la radiobiologie des hautes énergies, encore très peu développée. La connaissance de cette EBR présente un intérêt également pour assurer la radioprotection des organismes vivants transportés par les satellites artificiels, qui doivent traverser des champs de rayons cosmiques (par exemple les ceintures radioactives de Van Allen) comportant une proportion importante de protons de haute énergie (2).

Les protons accélérés dans le synchrocyclotron, sont focalisés par un système de lentilles magnétiques et, après déflexion, pénètrent dans la salle du faisceau, par un tube traversant le mur de protection. Dans cette salle, le faisceau s'élargit par diffusion en parcourant environ 12 m d'air, avant d'être arrêté dans un piège de béton. A ce niveau, l'étude photométrique des autoradiogrammes du faisceau élargi montre des courbes d'isodoses sensiblement circulaires. L'isodose 90 % a un diamètre de 6 cm, ce qui permet l'irradiation simultanée de quatre souris, placées dans des tubes de plastique à parois minces, percées de multiples trous d'aération; ces tubes sont fixés par leur base sur un plateau tournant à 3 t/mn, pour assurer une irradiation aussi égale et uniforme que possible des quatre animaux. Avant chaque expérience, l'axe du faisceau est repéré par autoradiographie et l'axe de rotation du plateau est amené en coïncidence avec lui. Durant la traversée des animaux par le faisceau suivant leur axe antéro-postérieur, le TEL des protons varie de 10 % environ (3); le débit de dose était de l'ordre de 250 rad/mn.

Pour la première détermination d'une EBR non connue, nous avons préféré, à des souris de race pure, des animaux quelconques provenant d'un élevage issu d'un couple unique, et dont les caractéristiques biologiques sont stables; ces souris reçoivent comme nourriture l'aliment complet de l'Institut du Radium (4).

Après leur exposition à des doses variables de protons, les souris sont replacées dans les mêmes conditions que les témoins; on note chaque jour le nombre de morts ainsi que le poids de chaque animal, de sa nourriture et de sa boisson. Au bout de huit jours, on détermine le taux de mortalité pour chaque dose et l'on construit sur papier *log-probits* la droite dose-mortalité, sur laquelle on détermine la DL_{50}/8 j [5].

La mesure de la dose absorbée en rads a été effectuée par dosimétrie physique et chimique.

Dosimétrie physique. — Le faisceau traverse une chambre d'ionisation cylindrique fermée par des feuilles d'aluminium minces et remplie d'air à la pression atmosphérique [1]. A partir de la valeur du courant de saturation observé, on calcule le nombre total des protons ayant traversé la chambre (préalablement étalonnée par comparaison avec un cylindre de Faraday) pendant la durée d'une expérience; en utilisant les courbes d'isodoses, on détermine ensuite le flux particulaire moyen traversant chaque animal et la dose absorbée correspondante. Les courbes d'isodoses déterminées par autoradiographie, sont contrôlées, par activation dans le faisceau, de mosaïques d'aluminium ou de polyéthylène, dont les éléments sont ensuite mesurés un à un. Pour contrôler les doses reçues par les animaux, des pastilles de charbon ou de polyéthylène sont placées à l'extrémité du tube correspondant à la tête de la souris et l'activité de ces pastilles, due au ^{11}C (période 20,5 mn), est mesurée après l'expérience. Des indications supplémentaires assez grossières sont fournies par la mesure directe de la radioactivité des animaux irradiés.

Dosimétrie chimique. — Nous avons utilisé le dosimètre à sulfate ferreux, en mesurant la densité optique à 480 mμ, de la coloration rouge produite par addition de SCNK, à la solution de sulfate ferreux irradié. Pour les rayonnements ayant un TEL du même ordre que les protons de 157 MeV (3,12) la valeur de GFe_3/100 eV généralement adoptée est de 15,6; cependant L. Ehrenberg et E. Saeland [6] ont trouvé une valeur expérimentale de 16,6 pour les protons de 160 MeV. Nous avons adopté la valeur de $16,1 \pm 0,5$, ce qui introduit une incertitude de l'ordre de 3 %. Des tubes de pyrex, de dimensions voisines de celles d'une souris sont remplis d'une solution de sulfate ferreux et substitués aux animaux; ils sont irradiés lors de chaque expérience dans les mêmes conditions que les souris. Les différences entre deux tubes dans un groupe de quatre exposés ensemble, sont restées inférieures à 5 %, ce qui montre que l'irradiation des animaux est raisonnablement uniforme.

Le comportement des souris irradiées par les protons ne diffère pas de celui observé après exposition aux rayons X ou γ : perte de poids et d'appétit, diarrhées sanglantes, fourrure terne et hérissée, activité très ralentie avant la mort, qui survient à partir du 4e jour.

Les résultats de 11 expériences portant sur plus de 500 animaux donnent une valeur moyenne de la $DL_{50}/8\ j = 790\ rad \pm 80\ rad$.

Pour déterminer l'efficacité biologique relative au rayonnement de référence [8], des souris du même élevage ont été exposées à la même époque aux rayonnements d'un tube à rayons X, fonctionnant sous une tension continue de 250 kV au Laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium (filtration 2 mm Al + 0,3 mm Cu, débit d'exposition, 80 rad/mn; DSP = 46 cm). La $DL_{50}/8$ j déterminée sur 144 animaux est de 635 r $\pm$ 30, en prenant pour coefficient de conversion 1 r équivalent à 0,95 rad [7], la $DL_{50}/8$ j = 605 rad $\pm$ 30.

L'efficacité biologique relative des protons de 157 MeV, par rapport aux rayons X, est donnée par le rapport [8] :

$$\frac{DL_{50} \text{ des rayons X}}{DL_{50} \text{ des protons}} = \frac{605}{790} = 0,77 \pm 0,1.$$

Cette valeur paraît raisonnable, si on la compare à celle de 0,7 trouvée par B. Larsson et B. A. Kihlman [9], pour des aberrations chromosomiques produites par des protons de 170 MeV dans les cellules végétales d'*Alium* ou *Vicia*, et celle « approximativement 1 » donnée par Tobias et coll. [10] pour la $DL_{50}/30$ j de souris (races A et Baq. Albinos) exposées à des protons de 340 MeV et des deutérons de 190 MeV.

Ces résultats confirment que l'EBR des particules lourdes de haute énergie diffère peu de celle des photons de basse énergie ayant des TEL du même ordre, comme les rayons X [11], [12].

(1) C. Bergamaschi et coll., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 305.
(2) C. A. Tobias et coll., *University of California Radiation Laboratory Biologie and Medecine*, UCRL 8201, 5, 1958.
(3) *Univ. of Cal. Rad. Lab. High En Part*, Data Vol. 11, UCRL 2426, Rev., 1959.
(4) J. Dumas, *Les animaux de Laboratoire*, J. Masson, Paris, 1953, p. 146.
(5) P. Bonet-Maury, *J. Radiol.*, 31, 1950, p. 286.
(6) L. Ehrenberg et E. Saeland, *Jener Publications*, n° 8, 1954, p. 21.
(7) A. Astier et A. Allisy, *J. Radiol. et Electrol.*, 40, 1959, p. 379.
(8) *Report of the I. C. R. U. Handbook*, 62, 1956, p. 7.
(9) B. Larsson et B. A. Kihlman, *Int. J. Radiol.*, 1960 (sous presse).
(10) C. A. Tobias et coll., *Amer. J. Rœntgenol.*, 67, 1952, p. 1.
(11) C. A. Tobias et coll., *Cancer Research*, 18, 1958, p. 121.
(12) R. H. Haynes et G. W. Dolphin, *Phys. Med. Biol.*, 4, 1959, p. 148.

(*Institut du Radium*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

RADIOBIOLOGIE. — *Accumulation de la méthémoglobine dans la rate du Rat soumis à l'action des rayons X.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La méthémoglobine, qui apparaît dans le sang, après l'irradiation du Rat, s'accumule en même temps dans la rate.

Nous avons signalé précédemment (1) que l'irradiation *in toto* du Rat entraîne l'apparition de la méthémoglobine dans le sang. Fait remarquable : la rate renferme, aussitôt après l'irradiation, un taux considérable de méthémoglobine.

L'expérience est étroitement parallèle à celle qui a été décrite dans la Note précédente. Divers lots de rats subissent l'administration *in toto* de rayons X. A différents intervalles après l'irradiation, l'un de ces lots est sacrifié; la méthémoglobine est dosée, d'une part dans le sang et, d'autre part, dans la rate. A cet effet, l'organe est aussitôt broyé en présence de sérum physiologique et la méthémoglobine est dosée dans la solution centrifugée. Les valeurs du tableau représentent chaque fois la moyenne des résultats obtenus sur quatre animaux irradiés de la même façon.

Pourcentage de la méthémoglobine dans la rate des rats irradiés.

Dose (r).	Temps en heures écoulé entre la fin de l'irradiation et le prélèvement de la rate. 0.	4.	24-28.	48.	72.
500	0	35	25	39	21 %
700	1.5	35	38	58	45
950	2.5	21	36	26	45
1 500	25	43	–	42	72.5

Tandis que, chez l'animal témoin non irradié, la rate contient un faible taux de méthémoglobine (0 à 2 %), le tableau montre que ce taux atteint, après l'irradiation, des valeurs considérables, lesquelles se maintiennent à un taux élevé pendant les jours consécutifs, tout en restant sensiblement proportionnelles à l'intensité de l'irradiation.

Il semble que, dans ce phénomène, la rate (2) exerce sa fonction de « cimetière » des hématies altérées (Policard), en retirant de la circulation sanguine celles qui sont chargées de méthémoglobine radioformée.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2800.

(2) A noter la diminution considérable du poids et du volume de la rate de ces animaux irradiés.

(*Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Spécificité de l'acide chlorogénique et des flavonoïdes o-diphénoliques comme coenzymes de la polyphénoloxydase de Pomme de terre dans l'oxydation de l'acide ascorbique.* Note de M. **Joseph Neumann**, Mlles **Gilberte Legrand**, **Geneviève Lehongre** et M. **Jean Lavollay**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide chlorogénique et certains flavonoïdes *o*-diphénoliques apparaissent comme des substrats spécifiques de la polyphénoloxydase de la Pomme de terre. Ils sont doués d'une forte activité coenzymatique en présence d'un excès d'acide ascorbique.

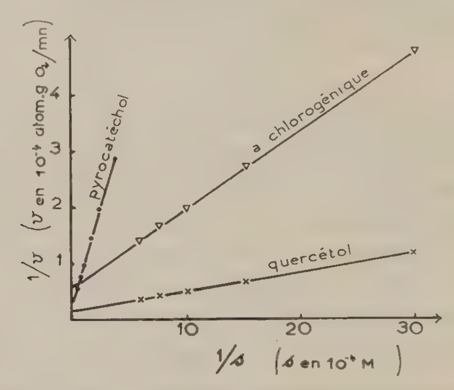
La recherche de l'aptitude éventuelle des flavonoïdes *o*-diphénoliques à jouer un rôle de catalyseurs capables d'oxyder l'acide ascorbique en présence de tyrosinase a fait l'objet de deux publications antérieures ([1]), ([2]). Suivant une méthode déjà utilisée dans le cas du pyrocatéchol ([3]), on avait comparé les courbes d'absorption d'oxygène par une quantité constante d'acide ascorbique en présence de tyrosinase et d'une quantité de flavonoïde toujours égale à 2 mol pour 100 mol d'acide ascorbique. La possibilité de constituer un système fonctionnant avec une bonne vitesse dépend de certaines particularités de la structure moléculaire des flavonoïdes ([1]).

La comparaison des *activités* des transporteurs nécessitait une étude quantitative plus précise des réactions. Elle impliquait la détermination de l'affinité de l'enzyme pour chacun des substrats phénoliques en présence d'acide ascorbique et la détermination de la vitesse avec laquelle ces substrats transporteurs sont oxydés et réduits lorsqu'ils sont présents à des concentrations correspondant au même état de saturation de l'enzyme. Pratiquement, on a choisi des concentrations égales à K_m, qui conduisent à la demi-vitesse maximale (V/2.) L'*activité coenzymatique* des transporteurs peut être mesurée par le rapport $V/2\ K_m$ qui représente l'indice de renouvellement du transporteur. La polyphénoloxydase a été préparée à partir de la Pomme de terre (variété *Bintje*), par extraction à l'eau et fractionnement par l'acétone et le sulfate d'ammonium, ce qui constitue les deux premières étapes de la technique de Kubowitz ([4]). Cette préparation n'oxyde pas directement l'acide ascorbique. La vitesse d'absorption d'oxygène est mesurée par la technique de Warburg, à 30° C, en présence d'un tampon phosphaté purifié par de l'éthylènediamine tétracétate de sodium (EDTA), de pH 6,2.

Le mélange réactionnel est constitué de la façon suivante : 2 ml de tampon phosphaté M/10 de pH 6,2; 0,25 ml d'une solution d'acide ascorbique dans le tampon (soit 10^{-5} mol-g d'acide ascorbique par expérience); 0,25 ml d'une solution d'ETDA (soit 10^{-8} mol-g d'ETDA sodique par expérience); x ml d'une solution aqueuse ou alcoolique de la substance *o*-diphénolique (dans ce dernier cas la concentration finale en alcool éthy-

lique est de 5 %); 0,25 ml de la solution enzymatique purifiée. On ajoute la quantité d'eau bidistillée ou de solution alcoolique nécessaire pour que le *volume final* soit 3 ml.

Pour chaque substrat une série d'expériences a été réalisée avec des concentrations variées en diphénol. Après avoir établi les courbes d'absorption d'oxygène en fonction du temps, on a déterminé graphiquement la vitesse initiale de la réaction. La relation entre la vitesse initiale et la concentration du substrat transporteur a été représentée suivant Lineweaver et Burk ($1/s$, $1/v$). Avec tous les composés diphénoliques mentionnés dans le



Exemples de droites obtenues en portant en abscisses l'inverse de la concentration du transporteur diphénolique ($1/s$) et en ordonnées l'inverse de la vitesse initiale d'absorption d'oxygène ($1/v$) par le système comprenant la polyphénolase de la Pomme de terre, l'acide ascorbique en excès et un *o*-diphénol. s est exprimé en 10^{-4} M et v en 10^{-4} at-g d'oxygène absorbé par minute.

tableau I, des droites ont été obtenues (*voir* la figure à titre d'exemple). Sur ces graphiques, les valeurs de K_m et de $V/2$ ont été déterminées. Le rapport $V/2\ K_m$ a été calculé.

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

L'alcool éthylique nécessaire à la dissolution de la plupart des flavonoïdes abaisse généralement l'affinité et l'indice de renouvellement du transporteur phénolique. La comparaison des K_m montre que les affinités des flavonoïdes et de l'acide chlorogénique pour la polyphénoloxydase de la Pomme de terre sont plus grandes que celles des *o*-diphénols monocycliques. Ainsi, le quercétol a pour l'enzyme une affinité 17 fois plus grande que celle du pyrocatéchol. Les activités coenzymatiques ($V/2\ K_m$) de l'acide chlorogénique et des flavonoïdes *o*-diphénoliques sont également plus grandes que celles des autres diphénols. L'affinité de l'acide caféique, produit d'hydrolyse de l'acide chlorogénique, est plus faible que celle de l'acide chlorogénique; son activité coenzymatique est également très inférieure.

La polyphénoloxydase de la Pomme de terre apparaît donc comme beaucoup mieux adaptée à l'oxydation de certains flavonoïdes *o*-diphé-

TABLEAU I.

Polyphénoloxydase de Pomme de terre.
Valeurs de K_m, $V/2$ et $V/2K_m$ (indice de renouvellement) relatives à quelques composés *o*-diphénoliques en présence d'un excès d'acide ascorbique.

	Milieu sans alcool.			Milieu avec alcool.		
	K_m (*).	$V/2$ (*).	$V/2K_m$.	K_m (*).	$V/2$ (*).	$V/2K_m$.
Pyrocatéchol	1,1	1,1	1	2,2	1,2	0,54
Homocatéchol	0,6	2,1	3,5	1,1	2,2	2
Acide 3.4-dihydroxybenzoïque	22	0,7	0,03	5	0,1	0,02
» 3.4-dihydroxyphénylacétique	5,5	1,8	0,32	15	3	0,2
» caféique	0,8	1,5	1,9	3	2,8	0,9
» 3.4-dihydroxyphénylpropionique	1,9	2	1,1	1,2	2	1,7
Maclurine	–	–	–	2,4	0,33	0,14
Acide chlorogénique	0,17	1,7	10	0,22	0,75	3,4
Catéchine	6	2,5	0,4	7	1,4	0,2
Quercétol	–	–	–	0,13	1,9	14,6
Rhamnétol	–	–	–	0,3	2,2	7,3
Fisétol	–	–	–	0,4	1,9	4,7
Taxifoline	3,5	1,3	0,37	5,5	1,5	0,27
Lutéolol	–	–	–	0,5	1,65	3,3
Quercitroside	–	–	–	4	0,49	0,12
Rutoside	–	–	–	3	1,6	0,5

(*) Les valeurs de K_m et de $V/2$ données dans le tableau doivent être affectées respectivement des coefficients 10^{-4} M et 10^{-4} M/2.

noliques — et de l'acide chlorogénique dont la configuration moléculaire est semblable — qu'à celle des *o*-diphénols plus simples. Il était connu que l'acide chlorogénique est présent dans la Pomme de terre en quantités relativement élevées, et que la catéchine, le quercétol et l'acide chlorogénique sont des substrats possibles de l'enzyme de Pomme de terre ([5]). Les résultats obtenus dans ce travail montrent que l'acide chlorogénique et les flavonols *o*-diphénoliques sont bien meilleurs substrats de cette enzyme que ne l'est le pyrocatéchol. L'acide chlorogénique paraît occuper une place privilégiée en raison de sa solubilité dans l'eau, de sa haute spécificité vis-à-vis de l'enzyme et de son indice de renouvellement élevé. D'un autre point de vue, les résultats montrent que ces composés sont doués d'une haute activité de coenzyme de la polyphénoloxydase en présence d'acide ascorbique.

([1]) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Qual. Plant. mat. Vgeet.*, 3-4, 1958, p. 508.

([2]) J. LAVOLLAY, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. NEUMANN, *Résumé des Communications du IVe Congrès international de Biochimie*, Vienne, 1958, p. 60.

([3]) D. KEILIN et T. MANN, *Proc. Roy. Soc.*, 125 B, 1938, p. 187.

([4]) F. KUBOWITZ, *Biochem. Z.*, 292, 1937, p. 221.

([5]) P. BARUAH et T. SWAIN, *J. Sc. Food Agric.*, 10, 1959, p. 125.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique du Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses des iodo-3 et diiodo-3.5 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine et certaines de leurs activités biologiques.* Note de MM. **Raymond Michel, Jacques Klepping, Henri Tron-Loisel** et **Roger Truchot**, présentée par M. Robert Courrier.

De nombreuses substances structuralement voisines de l'adrénaline ont été préparées [1]. Parmi celles-ci la hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine (I) ou synéphrine [2], [3], ne présentant plus qu'une fonction phénol, possède des activités sympathomimétiques analogues à celles de l'adrénaline, d'intensité plus faible mais de plus longue durée [2], [4]. Nous nous sommes proposés de préparer les dérivés mono (II) et diiodé (III) de (I). La présente Note est consacrée à la description de leurs synthèses et de quelques-unes de leurs propriétés physiologiques.

Synthèses. — L'iodation est effectuée en milieu ammoniacal au moyen d'une solution éthanolique d'iode. L'halogénation est assurée en O-et O'- de la fonction phénol libre dont le pouvoir orientateur est supérieur à celui de la chaîne latérale. Une recherche radiochromatographique préalable en présence de solution de ^{131}I a permis de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention de chacun de ces deux dérivés.

Cette étude montre que le rendement maximal de (II) est obtenu avec 3 at-g d'iode mais que, dans ces conditions, il apparaît en même temps 35 % de (III). Aussi, avons-nous préféré utiliser 1,75 at-g d'iode qui, bien que réduisant le rendement de (II), permet de l'obtenir accompagné seulement de 10 % de (III). Ce dernier se forme en faisant agir 5 at-g d'iode pour 1 mol-g de (I).

Iodo-3 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine. — A une solution de 4,3 mM de tartrate neutre de (I) dans 150 ml NH_4OH ($d = 0,92$) diluée aux 2/3 par H_2O est ajoutée en 2 h, par petites fractions et sous agitation une solution de 14,5 mM d'iode dans 75 ml d'éthanol à 95°. Après concentration sous vide partiel en atmosphère d'azote, le précipité chamois obtenu est repris par 40 ml d'éthanol absolu. Un léger insoluble est éliminé par centrifugation. Après avoir chassé l'alcool sous pression réduite et en atmosphère d'azote, il reste une huile rouge qui est dissoute dans 20 ml H_2O tiède. Un chromatogramme descendant en *n*-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) sur papier Whatman 1 montre la présence de trois substances donnant une réaction de Pauly positive. L'isolement de (II) s'étant révélée impraticable par les méthodes ordinaires, nous avons opéré sa séparation par chromatographie sur colonne dans les conditions suivantes : la solution aqueuse est déposée sur une colonne de 50 cm de hauteur et 20 mm de diamètre remplie d'une résine échangeuse de cations du type acide fort (Dowex 50) préalablement transformée à l'état de sel ammoniacal par

passage de 300 ml NH_4OH 2 N après des lavages avec HCl 2 N puis H_2O. Les iodures non retenus sur la colonne sont éliminés par 50 ml H_2O puis les produits fixés sont élués sélectivement par des solutions ammoniacales (50 ml) de concentrations croissantes (0,1N—0,5N—N—1,25N—2N) (0,1N—0,5 N—N—1,25 N—2N). Les éluats sont recueillis par volumes de 1 ml à l'aide d'un séparateur de fractions. Une chromatographie sur papier est effectuée dans les conditions précédentes sur chaque échantillon. Il apparaît alors que l'éluat NH_4OH N renferme tout d'abord le corps (III) séparé et en quantités très faibles, puis (II) et enfin (I), quelques tubes intermédiaires contenant un mélange de ces deux derniers corps. Après repos de 48 h à la température du laboratoire, (II) s'insolubilise spontanément aussi bien dans les tubes où il est seul que dans ceux où il est souillé par (I). Les cristaux isolés (0,38 mM) sont constitués par (II) chromatographiquement pur. Recristallisés dans l'éthanol à 95° ils présentent les caractères analytiques suivants : réactions de Pauly et de Millon positives, réaction aux ions nitreux des orthodiiodophénols (") négative, F 152-154° C (tube capillaire, non corrigé), R_f dans *n*-butanol, acide acétique, eau (4:1:5) = 0,66, analyse élémentaire calculée pour $C_9H_{12}O_2NI$, calculé %, C 36,8; H 40,9; N 4,78; I 43,3; trouvé %, C 36,2; H 3,92; N 4,59; I 43,6. Ce qui établit la structure de (II) comme étant la iodo-3 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine.

Diiodo-3.5 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine. — Une solution de 25 mM de I_2 dans 150 ml d'éthanol à 95° est ajoutée par petites fractions, en 2 h et sous agitation à une suspension de 10 mM de (I) sous forme de base dans 70 ml NH_4OH (*d* = 0,92) additionnés de 30 ml H_2O. (III) s'insolubilise spontanément dans le milieu réactionnel. Le précipité, lavé par H_2O froide, est purifié par une série de passages en milieu basique (NaOH 2N) puis reprécipitation en milieu acide (HCl N) jusqu'à pH 6,5. Ce produit (4,5 mM) présente les caractères analytiques suivants : réaction de Pauly positive, réaction de Millon négative, réaction aux ions nitreux (réaction des orthodiiodophénols) positive, F du chlorhydrate 156-159° C (tube capillaire, non corrigé), R_f dans les conditions précédentes 0,80, analyse élémentaire pour $C_9H_{12}O_2NI_2Cl$, calculé %, C 23,7; H 2,63; N 3,07; I 55,7; trouvé %; C 23,3; H 2,58; N 2,98; I 55,8. Ce qui est en accord avec la structure de la diiodo-3.5 hydroxy-4 phényl N-méthyléthanolamine.

Activités biologiques. — L'iodation en -3 et -3,5 renforce et prolonge les principales propriétés sympathomimétiques de (I). Chez le Lapin (II) présente un pouvoir hypertenseur double et (III) un pouvoir quadruple de celui de (I). Chez le Chien (II) n'est en général guère plus actif que (I) tandis que (III) montre un effet tensionnel qui atteint le double de celui de (I). A flèche hypertensive égale, la durée de la réponse donnée par (III) est quatre fois plus allongée que celle de l'adrénaline. D'une part, la répétition des injections aux doses utilisées pour établir les correspondances précédentes n'entraîne pas de diminution de la réponse pressive et, d'autre

part, (II) et surtout (III) administrés en perfusion continue permettent d'obtenir une élévation tensionnelle importante, soutenue, sans compensation en cours de perfusion ni hypotension secondaire. Ces modifications des propriétés hypertensives ne relèvent pas d'une éventuelle action adrénalinosécrétrice puisqu'on retrouve les mêmes résultats chez le Chien amyélé et après exclusion des glandes surrénales. Les dérivés iodés de (I) conservent donc leurs qualités sympathomimétiques caractérisées par une activité périphérique. Cette dernière a d'ailleurs été vérifiée au niveau de l'intestin isolé du lapin : on observe une action inhibitrice sur la motricité intestinale augmentée en intensité et en durée d'action dans les mêmes proportions que l'effet tenseur. Quant au rythme cardiaque, il paraît peu influencé par (II) et nettement ralenti par (III), l'atropine et la section des vagues diminuent ce ralentissement mais ne le suppriment pas. La consommation d'oxygène n'est pas modifiée par (II) et de faibles doses de (III) mais elle est diminuée par de fortes doses de (III) aussi bien chez le Rat euthyroïdien que chez le thyréoprive. Enfin chez le Chien amyélé il a été constaté que l'hypoventilation pulmonaire, classique après injection d'adrénaline, se retrouve d'une manière à la fois plus accentuée et plus prolongée après administration des dérivés iodés de (I).

(1) D. Bovet et F. Bovet-Nitti, *Structure et activités pharmacodynamiques des médicaments du système nerveux végétatif*, S. Karger, Bâle, 1948.

(2) D. R. P. 518.636, 569.149, Börhinger.

(3) Kindler et Petschke, *Arch. Pharm.*, 269, 1931, p. 605.

(4) Lasch, *Arch. exp. Path.*, 124, 1927, p. 231.

(5) H. Flecken, *Arch. exp. Path. und Pharmak.*, 168, 1932, p. 400.

(6) E. C. Kendall et A. T. Osterberg, *J. biol. Chem.*, 401, 1915, p. 165.

(*Laboratoires de Chimie pharmaceutique et de Physiologie de l'École nationale de Médecine et de Pharmacie de Dijon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Localisation cellulaire différente de deux systèmes enzymatiques produisant de l'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans le foie du Rat.* Note de Mlle **Fernande Chatagner**, Mmes **Bernadette Jollès-Bergeret** et **Julie Labouesse** [1], présentée par M. Georges Champetier.

La production d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine par le foie du Rat est effectuée par deux systèmes enzymatiques dont la localisation cellulaire est différente. Les mécanismes mis en jeu par ces systèmes semblent également différents.

Nous avons montré [2] que, dans un homogénat de foie de Rat, la production d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une transamination suivie de la désulfuration de l'acide β-mercaptopyruvique ($COOH—CO—CH_2—SH$), puis d'une réduction en hydrogène sulfuré du soufre formé. Cependant plusieurs résultats obtenus par d'autres auteurs ne sont pas en accord avec ce mécanisme et suggèrent une désulfuration ou une désulfhydration plus directe de la cystéine [3], [4], [5]. Poursuivant l'étude de ce problème, nous avons pu constater, au moyen de fractionnement d'homogénats de foie par centrifugation, qu'il existe vraisemblablement deux systèmes enzymatiques de production d'hydrogène sulfuré dont la localisation à l'intérieur de la cellule est différente.

Les conditions de mesure de la désulfuration de la cystéine ont été décrites précédemment [6]. Les animaux utilisés ici sont des rats mâles de souche Wistar. Le foie, perfusé avec une solution refroidie de chlorure de sodium à 0,9 %, est broyé dans un appareil de Potter-Elvehjem avec trois fois son volume de saccharose à 8,5 %, à froid, ce qui donne l'homogénat. Un volume déterminé de l'homogénat est centrifugé pendant 2 h 30 mn à 3 h à 25 000 g dans une centrifugeuse refroidie (une centrifugation de 4 h dans les conditions d'autres auteurs [7] nous a donné les mêmes résultats), ceci permet d'obtenir un surnageant et un culot. Le surnageant est amené, avec la solution de saccharose, à un volume égal à celui de l'homogénat utilisé au départ; le culot est lavé avec la même solution, centrifugé, puis le nouveau culot obtenu est homogénéisé dans le saccharose à 8,5 % et amené également au volume de l'homogénat initial. Le tableau I donne les résultats obtenus, exprimés en microgrammes de H_2S formés en 30 mn par 2 ml de chaque préparation enzymatique (homogénat, surnageant, culot lavé).

On constate d'abord que, avec l'homogénat, on observe une accélération de la réaction par le phosphate de pyridoxal (PLP) et par l'acide α-cétoglutarique, ce qui est en accord avec les résultats précédents [2]. On constate également qu'il existe une production de H_2S à la fois dans le

surnageant et dans le culot. Mais, avec le culot, la production de H_2S est pratiquement nulle en présence de cystéine ou de cystéine + PLP, et ne devient importante que par addition d'acide α-cétoglutarique; au contraire, avec le surnageant, la réaction n'est pas négligeable en présence de cystéine seule, n'est pas sensible à l'addition d'acide α-cétoglutarique mais est fortement augmentée par l'introduction de PLP.

Tableau I.

Production d'hydrogène sulfuré à partir de cystéine par diverses préparations de foie de Rat.

	Homogénat.				Culot.				Surnageant.			
Exp. N°	Cyst.	+ PLP.	+ α-céto.	+ α-céto + PLP.	Cyst.	+ PLP.	+ α-céto.	+ α-céto + PLP.	Cyst.	+ PLP.	+ α-céto.	+ α-céto + PLP.
I.	50	87	94	132	7	9	91	104	27	61	25	55
II.	32	71	89	112	8	8	83	95	24	36	24	40
III.	43	70	69	100	18	10	72	83	27	31	22	35
IV	38	78	72	99	–	–	–	–	45	75	46	69

Cyst., mesure de la désulfuration en présence de cystéine seule;
+ PLP, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + phosphate de pyridoxal;
+ α-céto, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + acide α-cétoglutarique;
+ α-céto + PLP, mesure de la désulfuration en présence de cystéine + acide α-cétoglutarique + phosphate de pyridoxal.

Il semble difficile de penser que le dégagement d'hydrogène sulfuré observé avec le surnageant provient de la présence d'une certaine quantité d'acide β-mercaptopyruvique formé dans l'homogénat avant le fractionnement car, si cela était, l'addition de PLP ne devrait pas augmenter le phénomène [8]; d'autre part, après dialyse du surnageant pendant une nuit, à froid, contre de l'eau distillée contenant 0,002 % de bicarbonate de sodium, on obtient les mêmes résultats qu'avec le surnageant non dialysé, or la dialyse éliminerait l'acide β-mercaptopyruvique éventuellement présent. La dialyse supprime également les autres acides α-cétoniques et, de ce fait, l'hypothèse d'une production de l'hydrogène sulfuré dans le surnageant par un mécanisme de transamination ne peut pas être retenue. Enfin, si le surnageant est placé pendant quelques minutes au bain-marie bouillant avant emploi, la production d'hydrogène sulfuré est supprimée. Cet ensemble de résultats nous conduit à penser qu'il s'agit bien, dans le surnageant, d'une réaction enzymatique différente de celle observée avec le culot. En effet, avec le culot, la présence d'acide α-cétoglutarique est indispensable pour que la production de H_2S ait lieu, ce qui permet bien de retenir l'hypothèse d'une transamination de la cystéine comme première étape du mécanisme de désulfuration. De plus, cette transaminase semble saturée en coenzyme (l'addition de PLP n'augmente que peu le phénomène) et paraît posséder une affinité assez forte pour le coenzyme : des mesures de désulfuration faites sur le culot, dialysé dans les mêmes conditions que celles décrites pour le surnageant, donnent des résultats semblables à ceux obtenus avec le culot non dialysé.

Il y aurait donc deux systèmes enzymatiques de production de H_2S, l'un existant dans le surnageant cytoplasmique et qui correspondrait à une désulfuration directe de la cystéine, l'autre existant dans les fractions particulées et produisant de l'hydrogène sulfuré grâce à l'ensemble des réactions précédemment décrites (2). Selon les préparations de foie employées par les différents auteurs, on aurait affaire à l'un ou l'autre de ces phénomènes ou à la résultante des deux, ce qui expliquerait, en partie au moins, les controverses concernant et la nature des produits formés parallèlement à l'hydrogène sulfuré, et le mécanisme de la réaction. Selon certains auteurs (7), la formation d'hydrogène sulfuré à partir de la cystéine dans le foie du rat a lieu dans le surnageant cytoplasmique et cette formation est accrue par addition de microsomes, l'activation étant proportionnelle à la quantité de microsomes ajoutés. Ces résultats ne sont pas en désaccord avec l'existence de deux mécanismes de production de H_2S dans le foie. Ce double phénomène se retrouverait aussi chez *Escherichi coli*; en effet, il a été montré (9) que la production de H_2S à partir de la cystéine dans des cellules de ce microorganisme est associée aux particules et que l'addition d'acide α-cétoglutarique augmente le niveau de la réaction; ultérieurement, il a été obtenu (10), à partir de ce même microorganisme, une « désulfhydrase » soluble, non activable par l'acide α-cétoglutarique, mais qui, au contraire, est dans certains cas inhibée par cette substance.

Une purification de l'enzyme du surnageant du foie est en cours, ainsi que l'analyse des produits formés en même temps que l'hydrogène sulfuré par cette enzyme.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Portemer.

(2) F. Chatagner et G. Sauret-Ignazi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 415.

(3) F. Chatagner et B. Bergeret, *Ann. Nutrition et Aliment.*, Paris, 9, 1955, p. 93.

(4) A. Meister, *Biochemistry of Amino acids*, publié par Academic Press, New York, 1957, p. 316.

(5) L. Young et G. A. Maw, *The Metabolism of Sulphur Compounds*, publié par Methuen and Co Ed., Londres, 1958, p. 26.

(6) B. Jolles-Bergeret, J. Labouesse et F. Chatagner, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 51.

(7) R. M. Johnson, S. Albert et A. Reeves, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 594.

(8) A. Meister, P. E. Fraser et E. V. Tice, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 561.

(9) E. A. Delwiche, *J. Bacteriol.*, 62, 1951, p. 717.

(10) M. A. Metaxas et E. A. Delwiche, *J. Bacteriol.*, 70, 1955, p. 731.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences, 96, *boulevard Raspail, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie et électrophorèse quantitatives des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires. Relations chimiques entre acides ribo- et désoxyribonucléiques.* Note (*) de M. **Jean Montreuil**, Mlle **Paulette Derumez** et M. **Paul Boulanger**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs décrivent une méthode de dosage par chromatographie ou par électrophorèse sur papier des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires sans isolement préalable. Ils mettent en évidence une relation chimique entre les acides ribo- et désoxyribonucléiques.

L'étude de la composition des acides ribonucléiques *isolés* ne présente pas de difficultés particulières et de nombreux procédés d'analyse chromatographique ou électrophorétique ont été décrits. Cependant, les résultats obtenus par l'application des diverses méthodes présentent d'importantes divergences qui s'expliquent par la dégradation chimique ou enzymatique que subissent les acides ribonucléiques au cours de leur isolement et de leur purification. Aussi, plusieurs auteurs se sont-ils attachés à mettre au point des méthodes d'analyse chromatographique ou électrophorétique des acides ribonucléiques sans effectuer l'isolement préalable de ces composés (*voir* la revue générale de Boulanger et Montreuil) [1].

Nous avons nous-mêmes appliqué notre méthode de dosage chromatographique des ribonucléotides [2] à la détermination de la composition des acides ribonucléiques des tissus du Rat normal. Le mode opératoire est le suivant :

Les tissus sont soumis à une défécation trichloracétique, puis à une délipidation à l'aide d'un mélange éthéro-alcoolique maintenu à l'ébullition. La fraction protéique est ensuite hydrolysée par de la soude 0,5 N à 37° C pendant 24 h. La solution obtenue est amenée à pH 4-4,5 avec de l'acide formique et le précipité de protéines et d'acides désoxyribonucléiques est éliminé par centrifugation. La solution surnageante est purifiée par un passage sur un échangeur de cations (*Dowex* 50; forme *acide*). Le déplacement des ribonucléotides est effectué par un volume variable d'eau distillée. Le liquide effluent est concentré à un faible volume et soumis à l'*analyse chromatographique* (système-solvant : phénol/isopropanol/acide formique/eau [85 : 5 : 10 : 100]; papier Whatman n° 1) suivie d'un microdosage du phosphore nucléotidique, ou à l'*analyse électrophorétique* (tampon citrate 0,5 M de pH 3,5; 10 V/cm; 6 h; papier d'Arches n° 304 ou Whatman n° 1) suivie d'un dosage spectrophotométrique dans l'ultraviolet des nucléotides.

Nos résultats, rassemblés dans le tableau I, suggèrent les commentaires suivants :

1° les acides ribonucléiques *totaux* des différents tissus du Rat possèdent, comme les acides désoxyribonucléiques, — aux erreurs d'expérience près, — la même composition;

2° les rapports « purines/pyrimidines » et « 6 NH_2/6 CO » sont, comme dans le cas des acides désoxyribonucléiques, voisins de 1;

TABLEAU I.

Composition des acides ribonucléiques de divers tissus du Rat.

Nature du tissu.	Méthode de dosage (*).	Ribonucléotides (**). G.	C.	A.	U.	Purines / Pyrimidines.	$6NH_2$ / $6CO$.
Cerveau..........	C	31,4	28,7	19,9	20	1,05	0,95
	E	29,5	31	18,7	20,6	0,94	0,99
Cœur............	C	31,3	28,8	20	19,9	1,05	0,95
	E	29,9	30,6	18,5	21	0,94	0,96
Foie.............	C	29,9	30,5	20	19,6	1	1,02
	E	29,9	30,9	19,2	19,9	0,97	1
Muscle...........	C	28	29,8	20,6	21,6	0,95	1,02
	E	29,2	30,6	19,4	20,5	0,95	1,01
Poumon	C	30,5	29,2	19,5	20,8	1	0,96
	E	29,6	30,4	19,3	20,7	0,96	0,99
Rate.............	C	31	30,4	19,2	19,4	1	0,98
	E	29,5	30	20	20,5	0,98	1
Rein.............	C	31	31	19,2	18,8	1	1
	E	29,5	30,5	19,3	20,7	0,96	0,99

(*) C, méthode chromatographique ; E, méthode électrophorétique.
(**) G, C, A, U désignent, respectivement, les acides guanylique, cytidylique, adénylique et uridylique.

3° la teneur en acides guanylique et cytidylique des acides ribonucléiques est identique à la teneur en acides adénylique et thymidylique des acides désoxyribonucléiques; il existe de même une correspondance étroite entre les acides adénylique et uridylique des acides ribonucléiques et les acides guanylique et cytidylique des acides désoxyribonucléiques (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Composition des acides désoxyribonucléiques de divers tissus du Rat.

Nature du tissu.	Désoxyribonucléotides (*). dG.	dC.	dA.	dT.	Purines / Pyrimidines.	$6NH_2$ / $6CO$.	Références.
Cœur.........	20,2	20,9	29,7	29,1	1	1,05	(3)
Foie..........	20,84	21,4	27,9	30,1	0,95	1,03	(4)
Rate..........	22,90	20,1	29	28,2	1,08	0,962	(3)
Rein..........	21,80	20,3	28,2	29,8	1	0,945	(3)

(*) dG, dC, dA, dT désignent, respectivement, les acides désoxyguanylique, désoxycytidylique, désoxyadénylique et thymidylique.

Nos constatations sont donc en faveur de l'hypothèse d'une biosynthèse des acides ribonucléiques par « moulage » sur les molécules d'acides désoxyribonucléiques. Ils sont en désaccord avec les schémas de moulage proposés par Lockingen et De Busk [5] [appariement des ribonucléotides G, C, A, U avec, respectivement, les désoxyribonucléotides des molécules d'acide désoxyribonucléique (ADN) : dC, dG, dT, dA] et par Stent [6] [appariement des ribonucléotides G, C, A, U, respectivement, avec les « doublets nucléo-

tidiques » suivants des ADN : dC-dG, dG-dC, dT-dA, dA-dT[6]. Ils confirment, au contraire, l'hypothèse de Zubay[7] : appariement des ribonucléotides G, C, A, U, respectivement, avec les « doublets nucléotidiques » suivants des ADN : dT-dA ou dA-dT, dA-dT ou dT-dA, dG-dC ou dC-dG, dC-dG ou dG-dC.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) P. Boulanger et J. Montreuil, in *Chromatographie* de E. Lederer (*Monographies de Chimie organique*), 2, Masson, Paris, 1960, p. 471.

(2) P. Boulanger et J. Montreuil, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 784 et 791.

(3) W. J. Kleinschmidt et J. A. Manthey, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1958, p. [illegible].

(4) K. Yamana et A. Sibatani, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 295.

(5) L. S. Lockingen et A. G. De Busk, *Proc. Natl. Acad. Sc., U. S.*, 41, 1955, p. 925.

(6) C. S. Stent, *J. Gen. Physiol.*, 38, 1955, p. 853; *Virology*, 2, 1956, p. 737; *Adv. Virus Res.*, 5, 1958, p. 95.

(7) G. Zubay, *Nature*, 182, 1958, p. 112.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille et Institut de Recherches sur le Cancer de Lille.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Effet du glucose sur la synthèse de l'aldolase dans les racines de Blé.* Note de Mme **Claire de Gournay-Margerie**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'activité aldolase, mesurée dans des extraits enzymatiques de racines de Blé isolées, est sous la dépendance de la concentration de glucose dans le milieu de culture.

J'ai été conduite à mesurer l'activité d'enzymes de la glycolyse et notamment de l'aldolase du fructose-1.6-diphosphate (FDP), dans les racines de Blé, à la suite des observations suivantes : lorsque ces racines, isolées et cultivées *in vitro*, soit en présence de glucose, soit en absence de source de carbone, sont mises ensuite en incubation avec du glucose $U^{14}C$, elles incorporent la même quantité de radioactivité dans l'ensemble des métabolites solubles dans l'éthanol à 50 %, mais la répartition de la radioactivité est différente [1]. Si les esters phosphoriques des oses se marquent qualitativement et quantitativement avec la même vitesse dans les deux cas, il n'en est pas de même des corps en C_3 ; par exemple, l'α-alanine se marque trois fois plus vite lorsque la préculture a eu lieu en présence de glucose 5.10^{-2} M. En comparant les cartes radiochromatographiques, on est amené à supposer qu'en absence de glucose la glycolyse est modifiée parce qu'une des enzymes nécessaires pour former des métabolites en C_3 devient limitante. La triose-phosphate-déshydrogénase montre des variations selon la concentration du glucose dans le milieu de culture, mais elles sont faibles; de plus, cette enzyme étant très active par rapport à l'aldolase, elle ne devient jamais facteur limitant. Par contre, l'activité de l'aldolase est trois fois plus petite dans les racines privées de glucose que dans les racines cultivées pendant 30 h dans un milieu glucosé (10^{-1} M).

Des racines de Blé (*Triticum sativum*, var. Cappelle) provenant de germinations âgées de 3 jours, sont coupées à 1 cm de la coiffe et mises en culture sur un milieu liquide minéral dans des erlenmeyers agités mécaniquement [1]. Après 4 h (temps 0), on ajoute au milieu de culture du glucose à la concentration 10^{-1} M (A) ou 10^{-3} M (B). Au cours de la culture, on prélève des lots d'environ 50 racines. Après lavage, les racines sont broyées dans l'acétone à — 15° C; les activités aldolase et triose-phosphate-déshydrogénase sont extraites des poudres acétoniques selon la technique de Stumpf [2]. Les données du tableau I montrent que, la triose-phosphate-déshydrogénase n'étant jamais limitante, la vitesse de réduction du diphosphopyridine nucléotide (DPN) en présence de FDP ne dépend que de l'activité aldolase. La synthèse des protéines est mesurée dans les mêmes prélèvements par l'incorporation de ^{35}S fourni au milieu de culture, sous

forme de sulfate, au temps o. Les racines sont traitées par l'acide trichloracétique à 5 % à 100° C. L'insoluble est minéralisé selon la technique de Dohlman [3] et la radioactivité du sulfate est mesurée. La figure 1 montre l'évolution en fonction du temps de l'activité aldolase des racines cultivées sur glucose 10^{-1} M ou 10^{-3} M.

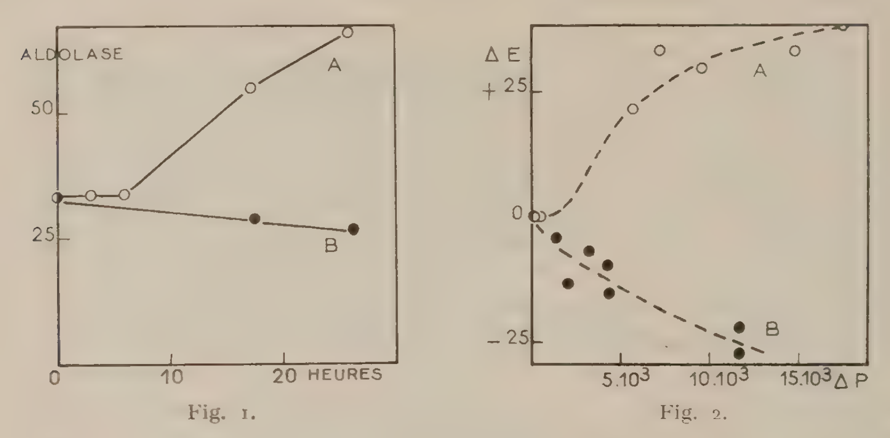


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de l'activité aldolase de racines cultivées avec du glucose 10^{-1} M (A) ou 10^{-3} M (B).
L'activité aldolase est représentée par la vitesse de réduction du DPN en millimicromoles par minute et pour 100 racines.
Conditions expérimentales du tableau.

Fig. 2. — Variation de l'activité aldolase en fonction de la synthèse protéique.
ΔE, variation de l'activité enzymatique, unités de la figure 1,
ΔP, variation de la radioactivité des protéines en impulsions par minute et pour 100 racines.

Mesure des activités aldolase et triose phosphate déshydrogénase.

Volume total des essais : 2,8 ml. La réduction du DPN est mesurée par la variation de densité optique de l'essai à 340 mμ.

Essai 1 : Tampon trihydroxyméthylaminométhane-HCl, pH 8,5 : 100 μM; fluorure de sodium : 50 μM; arseniate de sodium : 50 μM; DPN : 2 μM; extrait enzymatique dilué dans 1 ml de tampon bicarbonate de sodium $1,5.10^{-2}$ M, pH 7,2.

Essai 2 : Mesure de l'activité aldolase. Essai 1 + FDP (sel de sodium) : 5 μM.

Essai 3 : Mesure de l'activité triose phosphate déshydrogénase. Essai 2 + excès d'aldolase (aldolase de muscle, cristallisée, Light).

Essai.	Millimicromoles DPN réduit par minute et pour 100 racines. Racines A.	Racines B.	$\frac{A - B}{B}$.
1. Extrait + DPN	o	o	–
2. Extrait + DPN + FDP	66	26	154 %
3. Extrait + DPN + FDP + aldolase...	340	275	24 %

Quelle hypothèse invoquer pour expliquer les différences d'activités observées ?

1° On décèle par l'étude physiologique des variations de l'activité fermentaire des racines A et B (expériences faites en collaboration avec M. B. Lejeune, non publiées) les mêmes variations de l'activité aldolase; ceci montre que les différences observées ne peuvent pas être imputées aux conditions d'extraction de l'enzyme.

2° Comme la vitesse de fermentation des racines B n'est pas modifiée, même après 3 h, lorsqu'elles sont placées en présence de glucose 10^{-1} M, on ne peut pas supposer que l'aldolase est activée par un produit du métabolisme glucidique des racines A.

3° Ainsi que l'indique l'incorporation de ^{35}S dans les protéines, la synthèse protéique est plus faible dans les racines B que dans les racines A. Cependant les taux différentiels de synthèse de l'aldolase de chaque culture sont très différents, positif pour les racines A, négatif pour les racines B, comme le montre la figure 2.

L'hypothèse la plus plausible est alors que, dans les cultures A, la synthèse de l'aldolase est induite par le glucose ou un produit de son métabolisme.

On connaît déjà, chez les plantes supérieures, quelques exemples d'enzymes inductibles. L'activation de la glycolique-oxydase par l'acide glycolique a été montrée dans les feuilles de céréales ([4]). La synthèse inductible de nitrate-réductase a été observée pendant la germination du riz et dans des fragments de feuilles de chou-fleur ([6]). Hageman et Arnon ([7]) ont observé l'induction par la lumière de la triose-phosphate-déshydrogénase à triphosphopyridine nucléotide des tiges de pois. On peut se demander, si, dans ce dernier cas, l'induction observée ne dépend pas de la formation de glucides par la photosynthèse. Le phénomène serait alors à rapprocher de celui décrit dans cette Note.

([1]) C. Margerie et C. Péaud-Lenoël, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).
([2]) P. K. Stumpf, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 261.
([3]) C. H. Dohlman, *Arkiv. Kemi*, 11, 1957, p. 255.
([4]) N. E. Tolbert et M. S. Cohan, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 639.
([5]) P. S. Tang et H. Y. Wu, *Nature*, 179, 1957, p. 1355.
([6]) E. J. Hewitt et M. M. Afridi, *Nature*, 183, 1959, p. 57.
([7]) R. H. Hageman et D. I. Arnon, *Arch. Biochem. Biophys.*, 57, 1955, p. 421.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Esters-sulfates de stéroïdes hormonaux. Isolement et caractérisation dans les urines de l'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one après administration de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone) à un enfant.* Note (*) de MM. **Étienne-Émile Baulieu** et **Roméo Emiliozzi** (1), présentée par M. Léon Binet.

L'ester-sulfate de 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone) a été isolé des urines d'un enfant après administration *per orale* du stéroïde. L'identification repose sur les données de chromatographie et de spectrophotométrie infrarouge, sur les mesures chimiques de l'ester-sulfate et du 17-cétostéroïde et sur la caractérisation de la 3 β-étiocholanolone après solvolyse. Le métabolisme de la 3 β-étiocholanolone est décrit.

Nous décrivons l'isolement et la caractérisation de l'ester-sulfate de la 5 β-androstane 3 β-ol 17-one (3 β-étiocholanolone 3, β-E) dans les urines d'un enfant normal de 6 ans, ayant ingéré en 3 h 200 mg de 3 β-E. Celle-ci, synthétisée à partir de sarsasapogénine, était pure analytiquement, chromatographiquement et spectrophotométriquement dans l'infrarouge : F 153-155°, $[\alpha]_D^{20} + 89 \pm 2°$ (C = 1, $CHCl_3$) (2).

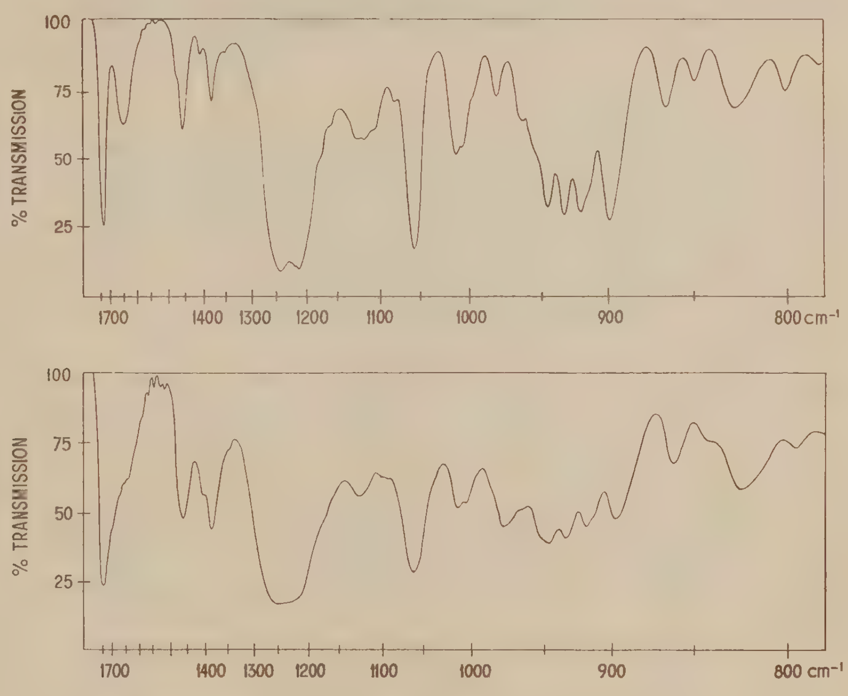
La 3 β-E a été isolée dans les urines humaines (3), (4) et mise en évidence après incubation de testostérone en présence de coupes de foie de poulet (5). Aucun élément concernant sa conjugaison n'a été publié jusque-là.

Les urines collectées pendant les 48 h suivant le début de l'ingestion ont été extraites par le mélange éthanol-éther (1-3, v/v) après addition de 50 % (p/v) de sulfate d'ammonium. Les trois quarts de l'extrait ont été chromatographiés sur alumine et les fractions éluées par l'éthanol-acétone 35-65 (v/v) contenant tous les esters-sulfates de 17-cétostéroïdes (17-CS) ont été réunies. Elles ont été rechromatographiées sur une colonne de 25 cm de haut et de 1 cm de diamètre de silice-célite (7-3, p/p) dans le système 5-10 modifié (6). Les fractions contenant les sulfates de 17-CS ont été rassemblées, mises à sec et reprises par l'eau distillée. De nombreux pigments, rouges en particulier, ont été extraits par l'hexane et le dichlorométhane. On a encore rejeté des fractions ayant précipité de l'eau et du méthanol à — 4°, et le reste a été chromatographié à nouveau sur une colonne de silice-célite dans le système 5-10 modifié. Au cours de ces opérations, les esters-sulfates ont été analysés par chromatographie sur papier dans les systèmes isoamylique-ammoniaque-eau (7) et « 5-10 » (6). Avec ce dernier système, l'ester-sulfate de 3 β-E a pu être différencié avec sûreté des esters-sulfates d'étiocholanolone et d'androstérone de polarités voisines. L'ion SO_4^{--} a été révélé après hydrolyse sur papier (8).

La dernière chromatographie en « 5-10 » sur silice-célite a permis de séparer l'ester-sulfate de 3 β-E d'une petite fraction d'ester-sulfate d'étiocholanolone et d'obtenir un spectre infrarouge (*fig.* 1) permettant de

l'identifier au corps de synthèse sous forme de sel de sodium, + $2H_2O$: F 148-151°. C_{19}, H_{33}, O_7, S, Na : théorique %, C 53,26; H 7,76; trouvé %, C 52,80; H 7,80 [10].

Cependant, le produit étant un peu jaune et la microcristallisation ayant échoué, le point de fusion n'a pu être déterminé. Le cation initial du sulfate n'a pas été déterminé. L'identité du produit a été confirmée par les mesures de 17-CS [11] et d'ester-sulfate [12] attestant la correspondance



En haut, ester-sulfate de 3 β-étiocholanolone, sel de sodium (+ 2 H_2O), corps de synthèse [10].
En bas, le produit extrait des urines.

moléculaire sulfate-17-CS et par solvolyse par l'acétate d'éthyle [13] qui a libéré exclusivement de la 3 β-E selon la chromatographie sur papier et la spectrophotométrie infrarouge.

D'autre part, l'ensemble des métabolites 17-CS de la 3 β-E ont été étudiés après des chromatographies des stéroïdes conjugués et libres et des hydrolyses sélectives, en mesurant les 17-CS, l'acide glucuronique conjugué et les esters-sulfates : 36 mg de sulfate de 3 β-E représentant 13,5% du produit administré, 4 mg de sulfate d'étiocholanolone (1,5 %) et 20 mg de glucuronide d'étiocholanolone (7,5 %) ont été trouvés dans les urines de 48 h suivant l'ingestion, compte tenu des métabolites endogènes mesurés sur une urine de base. Le 3e jour, l'élimination des 17-CS n'était plus que de 3 mg. Au total, il y avait moins de 0,3 mg de 3 β-E glucuroconjuguée.

Aussi cette observation soutient-elle la thèse de la sulfoconjugaison quasi exclusive des 3β-hydroxy-stéroïdes. Au contraire, la majorité de l'étiocholanolone est glucuroconjuguée [6]. Il semble que la très faible récupération de 3β-E après son administration signalée par Kappas [14] soit due à l'effet drastique de l'hydrolyse acide.

L'ester-sulfate de 3β-E est le 5e ester-sulfate de 17-CS identifié dans les urines [15], [16], [17], [18] : ceci démontre en particulier que tous les 5ξ-androstane 3ξ-ol 17-one peuvent être sulfoconjugués par l'organisme, mais le processus reste mineur pour les deux 5ξ-androstane 3α-ol 17-one.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Avec l'aide technique de Mlle C. Corpechot.

(2) T. Reichstein et A. Landon, *Helv. Chem. Acta*, 24, 1941, p. 955.

(3) S. Lieberman, D. K. Fukushima et K. Dobriner, *J. Biol. Chem.*, 182, 1950, p. 299.

(4) D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 85.

(5) L. T. Samuels, *Rec. Prog. Horm. Res.*, 4, 1949, p. 65.

(6) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4219.

(7) G. Cavina et L. Tentori, *Bull. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 32, 1952, p. 1109.

(8) E. E. Baulieu, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 60, 1960, p. 900.

(9) J. J. Schneider et M. L. Lewbart, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 787.

(10) R. Emiliozzi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 913.

(11) N. H. Callow, R. K. Callow et C. W. Emmens, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1312.

(12) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.

(13) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 331.

(14) A. Kappas, L. Hellman, D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1043.

(15) E. H. Venning, M. M. Hoffman et J. C. S. Brown, *J. Biol. Chem.*, 146, 1942, p. 369.

(16) P. L. Munson, T. F. Gallagher et F. C. Koch, *J. Biol. Chem.*, 152, 1944, p. 67.

(17) E. E. Baulieu, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3493.

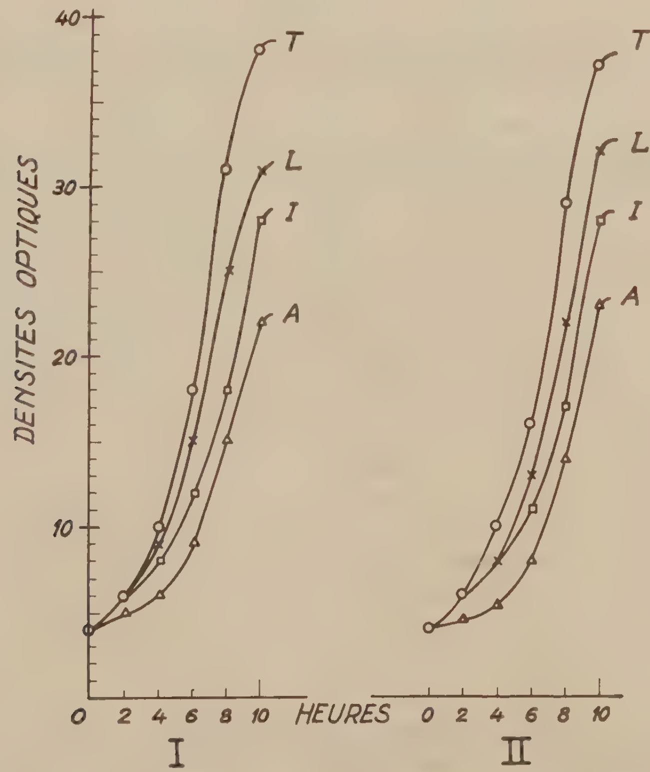
(18) S. Weinmann et Mme J. Weinmann (spectrophotomètre PEC 13, pastille de Br K, prisme Na Cl).

(*Faculté de Médecine. Chimie médicale, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Actions inhibitrices des antipodes non naturels de la leucine, de l'isoleucine et de l'alloisoleucine sur la croissance de* Salmonella enteritidis *et* d'Escherichia coli *Monod.* Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Pour une même proportion le pouvoir inhibiteur va en croissant dans l'ordre : D (+)-leucine, D (—)-isoleucine, D (—)-alloisoleucine. Les souches utilisées n'ont pu s'adapter à la D (—)-alloisoleucine, laquelle par contre s'est montrée exaltante pour de faibles proportions.

Nous avons expérimenté avec une souche de *Salmonella enteritidis* et une souche d'*Escherichia coli* Monod, en présence des antipodes optiques non naturels des aminoacides suivants : leucine, isoleucine et alloisoleucine, introduits séparément en diverses proportions dans notre milieu synthétique habituel ([1]) (contenant du D (+) — glucose et du sulfate d'ammoniaque, comme sources de carbone et d'azote). Les variations de croissance étaient observées au moyen de l'appareil de Coleman.



T, témoin; L, D (+)-leucine; I, D (—)-isoleucine; A, D (—)-alloisoleucine.
Proportion 0,50 °/₀₀.
I. *Salmonella enteritidis.* II. *Escherichia coli* Monod.

1° Pour une proportion de 0,50 °/₀₀ de chacun des aminoacides, nous avons obtenu un ralentissement très net de la croissance et de plus en plus important dans l'ordre : D (—)-leucine, D (—)-isoleucine, D (—)-alloisoleucine, comme on peut le voir sur les courbes que nous présentons.

2° Nous avons pu provoquer un arrêt total du développement des cultures en faisant intervenir les proportions suivantes D (—)-leucine à 8,50 °/₀₀ ; D (—)-isoleucine à 8,0 °/₀₀ ; D (—)-alloisoleucine à 2,50 °/₀₀. Nous retrouvons le classement précédent.

3° Pour ce qui concerne la D (—)-alloisoleucine, nous n'avons pu arriver à adapter nos souches à pousser normalement en présence de cet antipode.

4° Comme nous l'avions déjà montré [2] pour d'autres aminoacides pour des quantités très faibles, la D (—)-alloisoleucine (ici 0,005 °/₀₀) présente une action légèrement exaltante, alors que l'action inhibitrice cesse de se manifester vers 0,08 °/₀₀.

Il est intéressant de constater que l'alloisoleucine diastéréoisomère de l'isoleucine, par rapport au chaînon

$$\begin{array}{l} -\mathrm{CH}-\mathrm{CH} \\ \quad\ | \qquad\ | \\ \ \ \mathrm{CH_3}\ \ \mathrm{COOH} \end{array}$$

possède un pouvoir inhibiteur bien plus important que l'isoleucine.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

(2) J. Nicolle, *Rev. Path. Géné.*, 692, 1957, p. 1487.

PHARMACOLOGIE. — *Effet histaminogène de la morpholinéthylmorphine.* Note de M. **Raymond Cahen** et Mlle **Simone Aubron**, présentée par M. Léon Binet.

Une étude précédente [1] a montré que la morpholinéthylmorphine (MEM) exerce une action hypotensive qui ne s'observe qu'après une période de latence et donne lieu à tachyphylaxie. Une similitude de tels effets avec ceux des substances histaminogènes nous a conduit à rechercher si MEM était capable de libérer une substance histaminique de la même façon que la morphine [2], [3].

Méthode. — On a utilisé trois tests différents : 1° Diminution de l'effet tensionnel par un agent antihistaminique sur le chien normotensif; en raison de l'apparition de tachyphylaxie on a dû comparer sur le même chien à une semaine d'intervalle, après suture de la plaie et traitement antibiotique, l'effet de MEM avant et après mépyramine; 2° Apparition d'œdème selon le test d'Halpern [4] et augmentation de la perméabilité capillaire mesurée par la technique de Parratt et West [5]; 3° Présence dans le sang de substances histaminiques et évaluation quantitative par détermination de l'effet contracturant sur l'iléon isolé de cobaye.

Résultats. — 1° *Diminution de l'effet hypotenseur par un agent antihistaminique.* — Sur six chiens normotensifs, la chute tensionnelle produite par injection intraveineuse de 4 mg/kg de MEM est sensiblement moindre si l'on administre auparavant 10 mg/kg de chlorhydrate de mépyramine qui diminue de 80 % en moyenne l'effet de 10 μg d'histamine. Des résultats analogues s'observent vis-à-vis de l'effet hypotenseur de 2 mg/kg de chlorhydrate de morphine administré par voie intraveineuse.

2° *Apparition d'œdèmes et mesure de la perméabilité capillaire.* — *a.* Chez six chiens, l'injection, soit de 4 mg/kg de MEM par voie intraveineuse, soit de 1,5 mg/kg de MEM par voie sous-cutanée, produit une coloration rouge pourpre de la peau ainsi qu'un œdème manifeste des lèvres, du museau et du coussinet des pattes. Chez 24 rats, l'injection sous-cutanée de 0,5 à 2 mg/kg produit également une réaction inflammatoire accompagnée d'œdème du museau, de la langue, du scrotum et des pattes. *b.* Déterminé par la méthode de Parratt et West [5], l'effet est sensiblement identique en intensité et en durée pour 2 mg/kg de MEM et 4 mg/kg de morphine.

3° *Présence dans le sang de substances histaminiques.* — *a.* L'injection intraveineuse à un chien A de 5 ml de sang artériel prélevé sur un chien B ayant reçu 2 à 20 mn auparavant 4 mg/kg de MEM par voie intraveineuse, produit une chute tensionnelle chez le chien A. *b.* Le plasma prélevé dans la veine fémorale de six chiens chloralosés dans les minutes qui suivent

l'injection dans l'artère fémorale ipsilatérale de 4 mg/kg de MEM montre un accroissement variable mais net de l'histaminémie. Pour une valeur en histamine nulle ou de l'ordre de 0,05 μg/ml avant MEM, le plasma exerce une contracture qui correspond à 0,50 μg après 3 à 12 mn, 0,25 μg

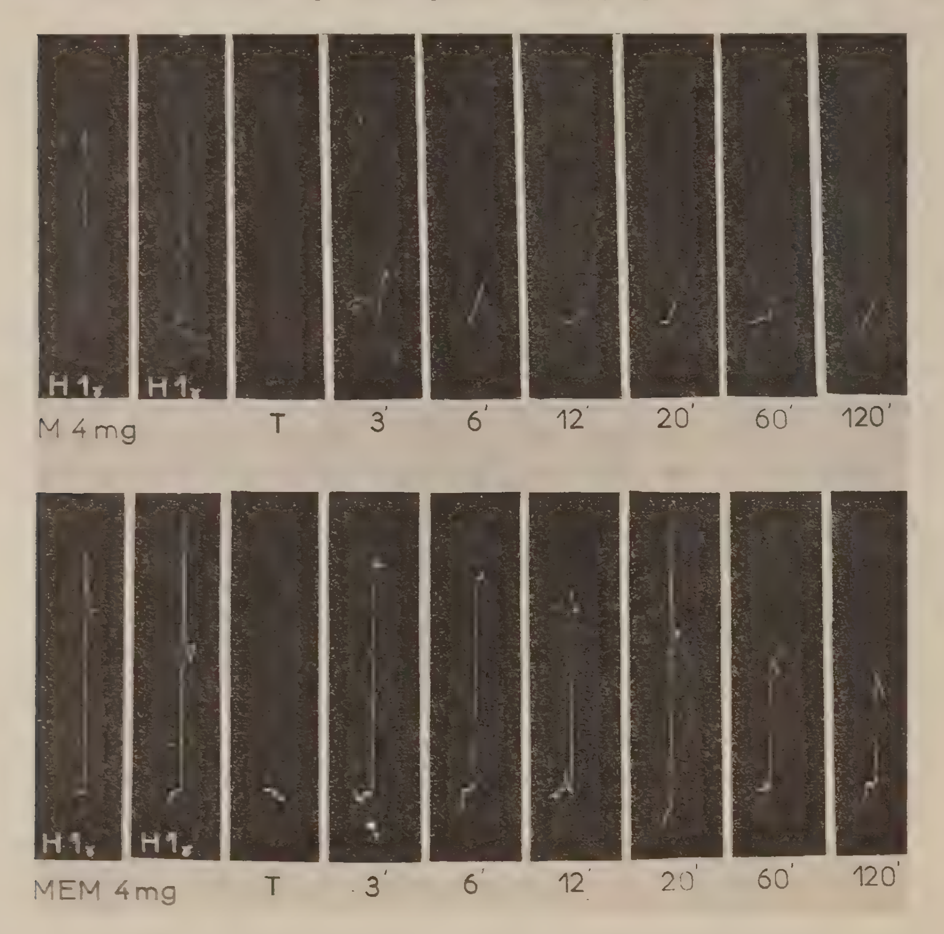


Fig. 1. — Effet sur l'iléon de cobaye du sang artériel de chien recevant morphine et MEM (intraveineuse).

Tracé supérieur M : Plasma prélevé après morphine, 4 mg/kg. En H, 1 μg histamine/60 ml Tyrode. En T, plasma prélevé avant M. Effet contracturant sur l'iléon de cobaye du plasma prélevé après 3 à 120 mn.

Tracé inférieur MEM : Plasma prélevé après MEM, 4 mg/kg.

après 15 à 30 mn et encore 0,20 μg 60 à 120 mn plus tard. On s'est assuré qu'il s'agissait bien de substance histaminique : l'addition de mépyramine au bain inhibe la réponse de l'iléon de cobaye; l'atropine reste inactive. Sur six chiens étudiés à une semaine d'intervalle, l'histaminémie n'est que de 0,10 μg, 6 à 15 mn après l'injection de 4 mg de chlorhydrate de morphine et disparaît chez quatre chiens 20 mn après l'injection, ce qui

confirme les résultats de Feldberg et Paton (3). La figure 1 illustre les résultats obtenus dans un essai.

CONCLUSIONS. — 1° La libération d'une substance histaminique après administration de morpholinéthylmorphine (MEM) sur le Chien et le Rat a été établie par quatre méthodes : *a*. diminution de l'effet hypotenseur de MEM après administration d'un agent antihistaminique; *b*. apparition d'œdème et de réactions inflammatoires; *c*. chute de la pression d'un chien normal par injection du sang d'un autre chien recevant MEM; *d*. effet contracturant sur l'iléon isolé de cobaye du plasma d'un chien recevant MEM par voie intra-artérielle.

2° L'effet histaminogène de MEM a été observé après administration par voie capable d'exercer un effet rapide.

3° L'effet histaminogène de MEM apparaît plus intense et plus durable que celui de la morphine.

(1) R. CAHEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3530.
(2) T. SOLLMAN et J. D. PILCHER, *J. Pharm. Exp. Ther.*, 9, 1917, p. 309.
(3) W. FELDBERG et W. D. R. PATON, *J. Phys.*, 111, 1950, p. 19.
(4) B. N. HALPERN et M. BRIOT, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 643.
(5) J. R. PARRATT et G. B. WEST, *Brit. J. Pharm.*, 13, 1958, p. 65.

(*Centre de Recherches Lafon, Maisons-Alfort.*)

PHARMACOLOGIE. — *Action curarisante de quelques sels biquaternaires d'α-ω-bis-(alcoyl-1-pipérazinyl-4) polyalcanes.* Note de MM. **Jacques-R. Boissier, Roger Ratouis, Claude Dumont** et Mlle **Jeannette Pagny**, présentée par M. Léon Binet.

De nouveaux curares de synthèse bis-ammoniums quaternaires dérivés de la pipérazine ont été synthétisés. L'étude pharmacologique a mis en évidence une activité intense chez certains dérivés dont la structure s'écarte des données classiques admises généralement.

Les propriétés curarisantes des curares de synthèse bis-ammoniums quaternaires sont bien connues; l'étude des relations structure-activité a montré l'importance de l'écartement des fonctions ammoniums quaternaires et de la nature de la chaîne intermédiaire qui les relie [1], [2], [3].

Nous avons synthétisé quelques sels biquaternaires d'α-ω-bis-(alcoyl-1-pipérazinyl-4) polyalcanes. Il s'agit de molécules symétriques, caractérisées par la fixation aux deux extrémités d'une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire de deux radicaux pipéraziniums. La présence de deux azotes dans chacun des deux cycles pipéraziniques permet d'obtenir, suivant la méthode de préparation qui sera publiée par ailleurs, la diquaternisation symétrique, soit sur les atomes d'azote 1-1' [formule (I)], soit sur les atomes 4-4' [formule (II)]. Les composés résultant sont à la fois des sels diquaternaires et des diamines tertiaires : les deux types ne diffèrent que par la position relative des deux groupes de fonctions.

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!>\overset{+}{N}<\!\!\big[\;\big]\!\!>N-(CH_2)_n-N<\!\!\big[\;\big]\!\!>\overset{+}{N}<\!\begin{matrix}R \\ R\end{matrix} \qquad 2X^-$$

(I)

$$R-N<\!\!\big[\;\big]\!\!>\underset{R'}{\overset{+}{N}}-(CH_2)_n-\underset{R'}{\overset{+}{N}}<\!\!\big[\;\big]\!\!>N-R \qquad 2X^-$$

(II)

Ces produits s'éloignent donc du schéma classique des curares bis-ammoniums quaternaires du type décaméthonium.

L'activité curarisante a été recherchée au moyen du test sur le Poussin. Elle a été évaluée par la méthode classique de la chute de la tête chez le Lapin, et étudiée par enregistrement des modifications des contractions musculaires du muscle tibial (Lapin) ou du muscle gastrocnémien (Poulet), consécutivement à la stimulation électrique du nerf sciatique.

Les produits essayés ont toujours été administrés par voie intraveineuse.

Formule.	Code SD.	n.	R.	R′.	X.	F °C maq.	Test Poussin IA (*).	Test Poussin TC (**).	Chute tête Lapin dose : mg/kg.	Préparation nerf muscle Lapin IA (*).	Préparation nerf muscle Poulet IA (*).	Préparation nerf muscle Poulet TC (**).	DL_{50} IV souris (mg/kg).
(I)	211-01	1	CH_3	CH_3	I	306	ø	–	–	ø	–	–	
	211-02	2	CH_3	CH_3	I	340	1	(A)	45-50	ø	1	(I)	>10
	211-03	3	CH_3	CH_3	I	300	1	(A)	30-45	1	1	(I)	>10
	211-20	4	CH_3	CH_3	I	304	1	(A)	15-20	1	1	(I)	>10
	211-05	6	CH_3	CH_3	I	263	2	(C)	3-4	1	3	(C)	10
	211-36	6	C_2H_5	C_2H_5	I	187	2	(A)	3-5		2	(I)	
	211-04	10	CH_3	CH_3	I	257	3	(C)	1,7 -2	2	3	(C)	2,7
	211-06	–	CH_3	CH_3	Br	312	3	(C)	0,3 -0,4	2	3	(C)	2,1
	211-10	–	CH_3	C_2H_5	I	179	2	(A)	0,2 -0,4	2	2	(I)	2,5
	211-21	–	CH_3	C_2H_5	Br	217	2	(A)	0,8 -1,2	2	2	(I)	
	211-34	–	C_2H_5	C_2H_5	I	155	2	(A)	4-5	2	2	(I)	1,5
	211-11	–	CH_3	$CH_2C_6H_5$	Cl	285	3	(A)	0,7 -0,8	3	3	(I)	0,5
	211-40	16	CH_3	CH_3	I	254	3	(A)	0,15-0,25	3	3	(I)	0,7
	211-41	–	CH_3	C_2H_5	I	176	3	(A)	0,25-0,35	3	2	(I)	0,7
(II)	211-28	4	CH_3	CH_3	I	257	ø	–	85-90	ø	ø	–	>10
	211-31	–	C_2H_5	C_2H_5	I	220	ø	–	67-74	1	ø	–	
	211-27	6	CH_3	CH_3	Br	245	1	(A)	27-30	1	ø	–	>10
	211-32	–	C_2H_5	C_2H_5	Br	227	1	(A)	–	1	ø	–	
	211-22	10	CH_3	CH_3	I	187	2	(A)	3-4	2	–	–	
	211-07	–	CH_3	CH_3	Br	205	3	(A)	2-3	2	2	(I)	6,1
	211-24	–	C_2H_5	C_2H_5	I	158	3	(A)	3-3,5	–	–	–	
	211-23	–	C_2H_5	C_2H_5	Br	152	3	(A)	2,5 -2,8	2	2	(I)	3,4
	211-42	16	C_2H_5	C_2H_5	Br	166	3	(A)	0,8 -1,2	2	–	–	1,5
d-tubocurarine chlorhydrate							3	(A)	0,18-0,22	3	3	(I)	0,155
Succicurarium iodure							4	(C)	–	3	4	(C)	

(*) Indice d'activité (IA) chiffré de 0 à 4 d'après la dose (mg/kg) entraînant la curarisation par voie intraveineuse.

4	0,01-0,1	1	10-50
3	0,1 -1	ø	Activité nulle
2	1 -10		

(**) Type de curarisation (TC) : A, atonie; C, contracture; I, inhibition.

Le 211-02 a déjà été préparé par R. Hazard et ses collaborateurs ([4]).

Les résultats sont présentés dans le tableau et conduisent aux commentaires suivants :

a. L'activité curarisante des composés homologues de chaque série (par exemple chez lesquels $R = R' = CH_3$), augmente régulièrement avec les valeurs croissantes de *n*. Il convient à cet égard de souligner que le maximum d'effet n'est pas atteint lorsque le nombre d'atomes (C ou N), séparant les fonctions quaternaires, est égal à 10 (SD 211-20) comme cela a lieu en général.

b. Les composés de la série I chez lesquels $R = R' = CH_3$ et $n = 2, 3, 4$ et 16 sont du type curarimimétique alors que ceux chez lesquels $n = 6$ et 10 sont du type acétylcholinomimétique (contracture chez le Poussin et le Poulet). Le remplacement d'un radical méthyle par un radical éthyle chez ces derniers fait apparaître d'ailleurs le caractère précédent.

Dans la série II, quels que soient R et R', tous les composés sont du type curarimimétique.

γ. La nature de l'halogène et des radicaux alcoyle influence l'intensité du pouvoir curarisant, sans qu'il soit possible d'établir une relation précise du rôle de chacun de ces deux facteurs.

δ. L'augmentation de l'activité curarisante s'accompagne régulièrement d'une augmentation de la toxicité; toutefois, la marge entre la dose curarisante évaluée par différents tests et la dose toxique déterminée chez la Souris blanche est chez les composés étudiés relativement large, très supérieure à celle de la *d*-tubocurarine.

Une étude plus approfondie de cette nouvelle série de curares de synthèse pourra contribuer à une meilleure connaissance des rapports activité pharmacologique-structure chimique dans ce domaine.

(1) F. Bourillet, *Thèse Doct. Pharmacie (État)*, A. Legrand, Paris, 1959.

(2) J. Cheymol, *Actualités pharmacologiques*, 7e série, Masson et Cie, Paris, 1954.

(3) J. Cheymol et F. Bourillet, *Actualités pharmacologiques*, 13e série, Masson et Cie, Paris, 1960.

(4) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier, Y. Gay et P. Muller, *Thérapie*, 9, 1954, p. 314-323.

(*Faculté de Médecine de Paris, Institut de Pharmacologie.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du métavanadate de sodium pour le Chien et le Lapin par perfusion intraveineuse.* Note de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Par perfusion intraveineuse continue, le métavanadate de sodium est notablement plus toxique pour le lapin à l'état de veille que pour le chien chloralosé.

1. *Essais sur le Chien.* — L'agressivité du métavanadate de sodium pour le chien chloralosé a été étudiée par perfusion intraveineuse continue; une solution contenant 50 mM de $NaVO_3$, 4 H_2O pour 100 ml de sérum physiologique a été injectée dans le bout central de la saphène.

Les vitesses de perfusion ont été choisies de façon telle que les quantités de métavanadate de sodium administrées par kilogramme et par heure soient comprises entre 0,10 et 0,80 mM; au cours d'une même perfusion la vitesse d'administration demeurait constante. L'amenuisement des doses mortelles en raison de l'accroissement de la vitesse de perfusion s'observe, comme il est normal, mais dans le cas du métavanadate de sodium des facteurs subjectifs non encore élucidés (indépendants du sexe toutefois) interfèrent et s'affirment souvent prépondérants, ainsi qu'il ressort des résultats rapportés dans le tableau I. Un fait identique s'observe dans les mêmes conditions avec le tungstate de sodium.

Tableau I.

Vitesse de perfusion (mM/kg/h).	Nombre d'animaux.	Durée moyenne des essais (mn).	Doses mortelles moyennes (mM/kg).
De 0,10 à 0,25	6	204	0,612
De 0,25 à 0,40	9	69	0,324
De 0,40 à 0,65	6	63	0,526
De 0,65 à 0,80	3	29	0,357

La dose léthale, en 60 ± 20 mn, est de l'ordre de 0,47 mM/kg (moyenne de six animaux). La toxicité du métavanadate de sodium apparaît ainsi trois fois plus élevée que celle du chromate de sodium ([1]) et cinq fois plus élevée que celle du tungstate de sodium ([2]).

2. *Essais sur le Lapin.* — 23 lapins mâles de poids compris entre 1,70 et 2,95 kg, à l'état de veille, ont reçu par perfusion dans la veine fémorale une solution à 10 mM % de métavanadate de sodium dans du sérum physiologique.

Les vitesses de perfusion ont varié de 0,050 à 0,140 mM par kilogramme et par heure. Les résultats observés, bien groupés, sont réunis dans le tableau II.

La dose déterminant la mort en 60 ± 10 mn est de 0,100 mM/kg (moyenne de cinq animaux).

Des essais ont été effectués comparativement avec des lapins du même élevage vis-à-vis du chromate et du tungstate de sodium. La toxicité du métavanadate de sodium apparaît intermédiaire entre celle du tungstate et celle du chromate de sodium (résultats inédits) : le tungstate offrant le maximum d'agressivité.

TABLEAU II.

Vitesse de perfusion (mM/kg/h).	Nombre d'animaux.	Durée moyenne des essais (mn).	Doses mortelles moyennes (mM/kg).
De 0,050 à 0,079	3	161	0,182
De 0,080 à 0,094	3	78	0,193
De 0,095 à 1,109	8	47	0,079
De 1,110 à 0,140	9	20	0,042

Il est important de souligner que la toxicité du métavanadate de sodium par voie intraveineuse est cinq fois plus élevée pour le lapin à l'état de veille que pour le chien chloralosé; ces résultats infirment ceux de Lyonnet et coll. (3) et ceux de Hallion et Laran (4).

(1) F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et PHAM-HUU-CHANH, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3762.

(2) F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et PHAM-HUU-CHANH, *Soc. Pharm. Toulouse*, séance du 16 novembre 1959.

(3) LYONNET, MARTZ et MARTIN, *Lyon-méd.*, 10, 1899, p. 289.

(4) HALLION et LARAN, *C. R. Soc. Biol.*, 6, 1899, p. 479.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique et Pharmacodynamie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Activités curarisantes et spasmolytiques d'une série d'aminoesters d'acides carbamiques mono et disubstitués.* Note de MM. JEAN CHEYMOL, PIERRE CHABRIER, ALES SEKERA, FRANÇOIS BOURILLET et Mme YVONNE BRADEL-GAY, transmise par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation d'une série d'esters basiques des acides carbamiques monosubstitués et disubstitués et étudient leurs propriétés pharmacodynamiques. Parmi les [illegible] corps préparés plusieurs ont manifesté *in vitro* les activités spasmolytiques sur le spasme dû au chlorure de baryum supérieures à celles de la papavérine.

Nous avons montré (1) que si l'on remplace progressivement les radicaux « méthyl » de la carbamylcholine (I) par des radicaux « éthyl » on obtient une série de composés dont les propriétés curarisantes et les propriétés cholinergiques sont très inégalement affectées.

$$NH_2COOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3, Br^{\ominus}.$$
(I)

Dans cette Note nous étudierons les propriétés curarisantes d'une série de sels d'ammonium quaternaires, d'aminoesters d'acides carbamiques mono et disubstitués (II) et (III) et les propriétés spasmolytiques de ces mêmes composés (II) et (III) ainsi que celles des chlorhydrates des bases tertiaires dont ils dérivent (IV) et (V).

$$RNHCOOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2R', Br^{\ominus} \qquad RR'NCOOCH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2R'', Br^{\ominus}$$
(II) (III)

$$RNHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2, ClH \qquad RR'NCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2, ClH$$
(IV) (V)

Les sels d'ammonium quaternaires (II) et (III) ont été obtenus par action des bromures d'alcoyles sur les bases tertiaires correspondantes, préparées elles-mêmes, soit par action des isocyanates sur le diéthylaminoéthanol (base composés IV), soit par action du chlorure des acides carbamiques disubstitués sur le diéthylaminoéthanol (base composés V).

Essais pharmacologiques. — La toxicité a été étudiée par détermination de la DL_{50} Souris après injection intraveineuse. L'activité curarisante a été étudiée par perfusion veineuse lente chez le Lapin en déterminant la dose nécessaire pour obtenir la chute de la tête. L'activité spasmolytique

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N\,COO\,CH_2\,CH_2\,\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2\overset{\ominus}{X}. \quad (R_3 \text{ sur } N)$$

N° conventionnel.	R_1.	R_2.	R_3X.	F (°C).	DL_{50} i/v (mg/kg).	Activité curarisante (chute tête) (mg/kg).	Activité spasmolytique (Atropine = 100).	(Papavérine = 100).
1310 H. C...	C_4H_9	H	C_2H_5Br	56- 57	38	31	0,04	–
1325 H. C...	C_6H_{11}	H	C_2H_5Br	144-145	34	28	0,02	–
1313 H. C...	C_6H_5	H	C_2H_5Br	150	18	20	0,09	–
1314 H. C...	C_6H_5	H	$C_6H_5CH_2Br$	152-153	11	13	0,14	–
1315 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	H	C_2H_5Br	122	21	22	0,1	–
1312 H. C...	C_8H_{17}	H	C_2H_5Br	52- 57	6,8	6,7	1,5	850
1324 H. C...	$C_{12}H_{25}$	H	C_2H_5Br	92	22	13	16	1 600
1345 H. C...	C_4H_9	H	HCl	95- 96	115	–	0,02	–
1349 H. C...	C_6H_{11}	H	HCl	166-168	75	–	0,02	–
1351 H. C...	C_6H_5	H	HCl	144	48	–	Cholinerg. (*)	–
1353 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	H	HCl	90	60	–	0,03	–
1347 H. C...	C_8H_{17}	H	HCl	109	47	–	0,5	–
1348 H. C...	$C_{12}H_{25}$	H	HCl	117-118	38	–	1,5	630
1316 H. C...	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5Br	65- 69	26	26	0,05	50
1317 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	C_2H_5Br	99,5	8	11	6,0	2 100
1318 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	$C_6H_5CH_2Br$	99-100	7,3	5,5	0,11	200
1326 H. C...	C_6H_{11}	C_6H_{11}	C_2H_5Br	170-172	2,2	4,8	2,4	2 300
1319 H. C...	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5Br	195	9,5	12	0,13	310
1320 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	$C_6H_5CH_2CH_2$	C_2H_5Br	119	6,5	6,5	0,38	570
1346 H. C...	C_4H_9	C_4H_9	HCl	88	38	–	3,0	1 000
1350 H. C...	C_6H_{11}	C_6H_{11}	HCl	190-193	22	–	2,4	1 100
1352 H. C...	C_6H_5	C_6H_5	HCl	180	43	–	4,5	770
1354 H. C...	$C_6H_5CH_2CH_2$	$C_6H_5CH_2CH_2$	HCl	112-114	10	–	0,14	400
Carbamoylcholine-bromure					0,38	0,2	Cholinerg.	–
d-tubocurarine-chlorure					0,2	0,14	–	–
Atropine-sulfate					87	–	100	3 800
Papavérine-chlorhydrate					33	–	0,08	100

(*) 2/100e de l'activité de l'acétylcholine.

a été étudiée sur l'iléon isolé de Cobaye contracturé par l'acétylcholine ou le chlorure de baryum, les activités relatives sur ce dernier test sont exprimées par rapport aux substances de référence utilisées : atropine et papavérine respectivement.

Les structures et les constantes des produits étudiés ainsi que les résultats des essais pharmacologiques sont rassemblés dans le tableau. Il en ressort que les dérivés quaternaires ne présentent que des faibles propriétés curarisantes. Au contraire plusieurs substances tantôt sels quaternaires, tantôt chlorhydrates ont montré des activités spasmolytiques intéressantes, surtout opposé au spasme musculotrope ($BaCl_2$). Dans la série des dérivés monosubstitués l'activité spasmolytique croît avec le nombre de carbones du substituant, dans la série des composés disubstitués les dérivés dibutylés et dicyclohexylés ont été trouvés les plus actifs. Les sels quaternaires ont

en général des activités plus grandes que les chlorhydrates des bases tertiaires correspondantes. La substance la plus avantageuse semble être le 1324 H. C. : contre le spasme acétylcholinique elle est six fois moins active que l'atropine, mais contre le spasme du chlorure de baryum elle a manifesté une activité 16 fois supérieure à celle de la papavérine.

Une étude plus approfondie de quelques dérivés de cette série est en cours.

(1) J. Cheymol, P. Chabrier, A. Sekera et Y. Gay, *Thérapie*, 15, 1960, p. 947-951.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PARASITOLOGIE. — *Castrations parasitaires d'ovules d'*Ephedra *par des insectes.* Note (*) de M. **Michel Favre-Duchartre**, présentée par M. Raoul Combes.

Des ovules d'*Ephedra distachya* de pieds se développant sur des plages méditerranéennes sont parasités et rendus stériles par des larves de *Nematopogon cloacella* pondues au moment de la pollinisation. Ce sont, par contre, des Chalcidiens, qui sortent des graines castrées d'*E. distachya* de l'île d'Oléron et d'*E. fragilis* du Portugal.

Jaccard (1), Land (2), Porsch (3), Maheshwari (4) attribuent des effets respectivement indifférents, destructeurs, pollinisateurs, traumatisants aux visites que certains insectes (5) rendent aux ovules d'*Ephedra helvetica* (1), *E. trifurca* (2), *E. campylopoda* (3) et *E. foliata* (4).

Le tableau indique les localités où nous avons récolté des ovules d'*Ephedra* parasités, les espèces végétales et animales concernées et les dates auxquelles divers stades du développement parasitaire y furent observés (6).

Localités.	Espèces d'*Ephedra*.	Pontes observées le	Chenilles observées le	Insectes adultes observés le	Appartenance systématique des insectes.
Saint-Cyprien (Pyrénées Orientales).	*distachya*	22 mai 1957	12 août 1959	2 avril 1960	*Nematopogon cloacella*-*Tineidæ*-(*Lépidoptères*)
Carnon (Hérault).....	»	29 » »	–	–	–
Martigues (Bouches-du-Rhône)...	»	15 » 1953	–	–	–
La Cotinière (Charente-Maritime)...	»	–	28 sept. 1959	8 juin 1960	*Bruchophagus* (*Eurytomidæ*) (*Hyménoptère*)
Aljezur (Portugal)...	*fragilis*	–	2 août 1959	10 avril 1960	*Tetrastichus* (*Eulophidæ*) *Hyménoptère*

Notre description du développement parasitaire se base principalement sur les observations de matériel provenant de la plage de Saint-Cyprien (Pyrénées-Orientales), puisque c'est là que nos récoltes ont été, jusqu'à présent, les plus échelonnées.

Vers la fin du mois de mai, c'est-à-dire au moment de la pollinisation [*cf.* Favre-Duchartre (7)], bon nombre d'ovules sont pourvus de gouttes micropylaires mucilagineuses. Les préparations d'ovules fixés à ce moment au Helly, puis colorées au Feulgen-*fast green*, révèlent, dans près de 30 % des cas, la présence d'une ou plusieurs pontes d'insectes alors à l'état d'œufs embryonnés déjà différenciés (*fig.* 2 *a*, *b*, *c*) : il s'agit de corps oblongs (170 × 50 μ environ), encore entourés d'un chorion chitineux doré, comportant un grand nombre de noyaux Feulgen-positifs (d'environ 2 μ) entourant un reste de vitellus.

Le stade le plus précoce d'ovule d'*Ephedra distachya* parasité que nous ayions observé est représenté (*fig.* 1 *a*) : ici, l'œuf embryonné a pénétré latéralement à travers le nucelle et occupe l'une des cavités archégoniales; les autres archégones sont encore à l'état de cellules centrales immatures; la chambre pollinique n'atteint pas encore le prothalle ♀.

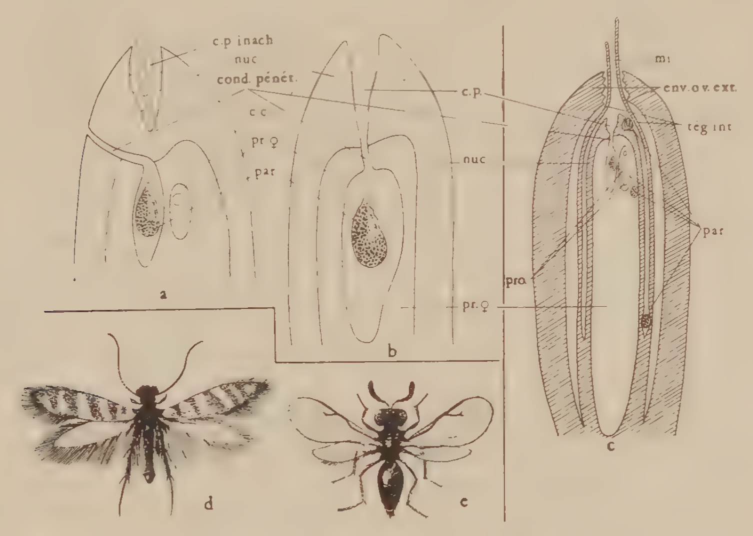


Fig. 1. — Coupes longitudinales axiales de fragments (A et B × 75) ou d'ovule entier (C × 23) d'*Ephedra distachya* parasités.

C. p. inach., chambre pollinique inachevée; nuc., nucelle; cond. pénet., conduit de pénétration; c. c., cellule centrale; pr. ♀, prothalle ♀; par., parasite; c. p., chambre pollinique, pro., proembryons; mi., micropyle; env. ov. ext., enveloppe ovulaire externe; teg. int., tégument interne.

***d. Nematopogon cloacella* adulte (G × 5).**
***e.* Un chalcidien (G × 13).**

La figure 1 *c* situe les emplacements où l'on rencontre le plus fréquemment des pontes d'insectes. Lorsqu'une larve parasite est logée dans une cavité archégoniale, comme c'est le plus souvent le cas, on observe généralement la trace de sa pénétration sous forme d'un canalicule dégagé, large d'une seule file de cellules (⁸) et reliant le fond de la chambre pollinique à la cavité archégoniale (*fig.* 1 *b*). Le plus souvent, on observe des pontes à côté de proembryons d'*Ephedra* (*fig.* 1 *c*) ou bien le contenu de tous les archégones, cellules folliculeuses y compris, est complètement résorbé (*fig.* 1 *b*). Ultérieurement, la larve s'enfonce au sein du prothalle ♀ en suivant le chemin axial qu'empruntent normalement les proembryons.

En cueillant des rameaux porteurs d'ovules dès le 21 juin et en y laissant les ovules fixés, ceux-ci se dessèchent et ne permettent pas le développement des larves qu'ils hébergent.

Au mois d'août, chaque graine parasitée est entièrement occupée par une chenille, alors toujours unique. Pas plus à ce stade qu'à ceux qui

le précédent ou le suivent, n'est-il possible de discriminer, d'après leur aspect extérieur, les semences castrées de celles qui contiennent, à ce moment, un embryon et un endosperme bien développés. Des semences pourvues de leurs écailles charnues rouges, récoltées au mois d'août, se conservent bien en boîte de Pétri dans une pièce d'habitation.

Au début du mois d'avril (c'est-à-dire dix mois et demi environ après la ponte et peu de temps avant l'époque où les pieds d'*Ephedra* portent à nouveau des ovules au stade récepteur) on voit sortir de ces graines, par un orifice percé dans le tégument séminal, une nymphe, d'où s'échappe l'insecte adulte, *Nematopogon cloacella*, petit papillon d'environ 6 mm de long (*fig.* 1 *d*) qui survit quelques jours dans la boîte de Pétri.

Les graines d'*Ephedra* que nous avons récoltées sur les plages atlantiques proches de la Cotinière (île d'Oléron, Charente-Maritime) et d'Aljezur (côte Ouest de l'extrême Sud du Portugal (*cf.* tableau) se sont révélées être également parasitées dans une forte proportion : les insectes qui en sont sortis n'étaient cependant jamais des Lépidoptères, mais des Chalcidiens (Hyménoptères) (*fig.* 1 *e*), les uns appartenant au genre *Bruchophagus*, dont les représentants sont phytophages à l'état larvaire, les autres du genre *Tetrastichus* qui ne groupent, à une exception près, que des espèces parasites d'insectes.

On a également signalé des castrations parasitaires dans les deux autres genres appartenant à l'ordre des gnétales : Pearson identifie une punaise, *Odontopus sexpunctulatus*, pollinisant et parasitant les ovules de *Welwitschia mirabilis* et Vasil (12) observe des insectes parasites (non identifiés) dans les ovules de *Gnetum ula*. Il est possible que la vulnérabilité des gnétales à l'égard de parasites castrateurs soit en rapport avec leur faible extension géographique.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat.*, 30, 1894, p. 46-83.

(2) *Bot. Gaz.*, 44, 1907, p. 273-292.

(3) *Ber. d. Bot. Gesel.*, 28, 1910, p. 404-412.

(4) *Proc. Ind. Acad. Sci. B.*, 1, 1935, p. 586-606.

(5) Déterminés seulement par Porsch.

(6) Les botanistes : Mme Heim, MM. Bonnet, Daste, Deleuil, Nozeran, Sobrinho, Viennot-Bourgin et les entomologistes MM. Bergerard, Séguy, Steffan, Viette ont contribué à nous procurer ou à déterminer notre matériel.

(7) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1551.

(8) Le tracé des tubes polliniques d'*Ephedra* est plein, acidophile et plus ténu que ces boyaux de pénétration animales.

(9) *Phil. Transact. R. Soc. Lond. Bot.*, 198 et 200, 1906 et 1909, p. 265-304 et p. 331-402.

(10) *Phytomorph.*, 9, 1959, p. 167-215.

(*Laboratoires de Biologie végétale des Facultés des Sciences de Reims, 3, rue Vauthier-le-Noir et de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude génétique de la sporogenèse bactérienne.* Note de M. **Pierre Schaeffer** et Mlle **Hélène Ionesco**, présentée par M. Jacques Duclaux.

A la base des modifications *morphologiques* caractéristiques de la sporogenèse bactérienne doit exister une suite ordonnée d'événements *biochimiques*, ces événements, ainsi que l'ordre dans lequel ils se déroulent, étant déterminés par des éléments *génétiques*. Le simple énoncé de ce postulat montre, que l'analyse de cette chaîne d'événements que représente la formation d'une spore, doit comporter des études génétiques biochimiques et cytologiques, menées simultanément sur un grand nombre de mutants asporogènes (Sp^-), d'origine indépendante, et sur la souche sauvage sporogène (Sp^+), dont les mutants proviennent. Nous avons entrepris une telle analyse et décrirons ici quelques résultats d'ordre génétique. L'analyse génétique de la sporogenèse, n'étant actuellement possible qu'avec la souche Marburg de *Bacillus subtilis*, impose le choix de ce matériel. Cette souche est, en effet, transformable ([1]), et il est possible, au moyen d'ADN ([2]) extraits du type sauvage, de conférer à des mutants Sp^- la faculté de sporuler ([3]).

Les mutants Sp^-, dont les colonies restent blanches après leur croissance, sont faciles à déceler dans la souche Marburg, en raison de la pigmentation brune des spores qu'elle forme ([3]). Tous les mutants « blancs » ne sont cependant pas Sp^-. L'étude d'un grand nombre de ces mutants a en effet révélé l'existence parmi eux de trois types principaux : 1° des mutants sporogènes dits albinos, dont les spores, par ailleurs normales, ne se pigmentent pas; ils ne nous intéressent pas ici; 2° des mutants Sp^-, chez lesquels on ne trouve pas de spores thermorésistantes dans 10^8 germes; 3° des mutants dits oligosporogènes (Osp), sporulant à faible fréquence (par exemple 10^{-6}, pour certains mutants Osp, mis dans des conditions où la sporulation de la souche sauvage approche de 100 %). Les premiers mutants blancs que nous avons étudiés étant Osp, c'est une souche de ce type (alors désignée Sp^-), dont nous avons précédemment décrit la transformation ([3]). On conçoit que l'étude de la transformation pour la sporogénèse soit bien plus aisée avec des souches Sp^- qu'avec les souches Osp précédemment utilisées ([3]).

Les souches dont il sera maintenant question sont des asporogènes vrais (Sp^-), résultant de mutations spontanées distinctes, ayant des taux de réversion inférieurs à 10^{-8} et dérivés du mutant auxotrophe Try^-, n° 168 ([4]), incapable de synthétiser le tryptophane (plus précisément l'indole). Ces souches, Try^- Sp^-, seront utilisées comme récepteurs dans les expériences de transformation à décrire.

Dans un premier temps, quatre souches Try Sp$^-$ sont transformées en Try$^-$Sp$^-$, au moyen de l'ADN de la souche sauvage. Dans nos expériences, la fréquence de transformation pour le caractère Try$^-$ est voisine de 10 malgré nos efforts, nous n'avons pu atteindre la haute fréquence obtenue par d'autres auteurs [1]. Dans ces conditions, la liaison pouvant exister entre les marqueurs utilisés Try et Sp n'est mesurable que si elle est très forte. Dans quelques centaines de clones transformés, sélectionnés pour le caractère Try$^-$, nous n'avons pas trouvé de doubles transformés , mais eu égard à la fréquence de transformation, ce résultat reste peu significatif. Plus récemment, nous avons pu déceler l'existence d'une liaison entre le déterminant Try du mutant 168 et les déterminants Sp de nos souches Sp$^-$ et Sp$^-$, grâce à une méthode de sélection qui sera décrite ailleurs.

Dans un deuxième temps, les ADN des quatre souches Try$^-$Sp$^-$ obtenues par transformation ont été préparés et utilisés, parallèlement à l'ADN de la souche sauvage, pour transformer les souches Try Sp . Dans ces expériences, la numération des clones transformés Try$^-$ se fait par étalement sur un milieu dépourvu de tryptophane, celle des bactéries transformées Sp$^-$ par étalement sur gélose nutritive, après sporulation, des cultures chauffées à 80°. La sporulation de la souche Marburg n'étant cependant jamais complète en milieu liquide, le nombre des bactéries transformées Sp$^-$ est sous-estimé. Nous recherchons le moyen de surmonter cette difficulté, qui entache d'imprécision les résultats obtenus. Les chiffres figurant au tableau ci-joint expriment les rapports des nombres des bactéries transformées Sp$^-$ aux nombres des bactéries transformées pour le marqueur de référence Try$^+$.

	Souches donatrices.				
Souches réceptrices.	Try$^-$Sp$^-$ (sauvage).	Try$^+$S$_1^-$.	Try$^+$Sp$_3^-$.	Try$^-$Sp$_4^-$.	Try$^+$Sp$_5^-$.
Try$^-$Sp$_1^-$	0,02	<0,0005	0,025	0,04	<0,0002
Try$^-$Sp$_3^-$	0,12	0,16	<0,0003	0,07	0,12
Try$^-$Sp$_4^-$	<0,0009	<0,0004	<0,0004	<0,0003	<0,0002
Try$^-$Sp$_5^-$	0,04	<0,0005	0,06	0,04	<0,0001

Des résultats présentés se dégagent les conclusions suivantes :

1° Les bactéries transformées Try$^-$ sont plus nombreuses que les Sp$^-$, mais ceci peut être dû, en partie au moins, à la difficulté signalée d'une sélection quantitative des Sp$^+$.

2° Lorsque les souches, donatrice et réceptrice, sont dérivées du *même* mutant Sp$^-$, il n'apparaît pas de bactéries Sp$^-$ au cours de l'expérience. Ce fait montre seulement que la technique suivie est correcte.

3° Les souches Sp$^-$ et Sp semblent être identiques. Si des recombinaisons sont possibles entre leurs sites mutés, elles sont très rares et n'ont

pas été isolées. Nous considérerons ces souches comme mutées au même site, le site 1-5.

2° Une sporogenèse normale peut apparaître par recombinaison entre deux souches Sp^- différentes; ainsi entre Sp^- ou Sp^- d'une part, Sp^- ou Sp^- d'autre part, ou entre Sp^- utilisé comme receveur et Sp^- utilisé comme donneur.

3° Transformable pour le caractère Try^-, la souche Try^-Sp^- ne l'est pas pour le caractère Sp^-, même par l'ADN de la souche sauvage; les autres souches Sp^- étudiées sont cependant transformées en Sp^+ par l'ADN de Sp^-. L'hypothèse la plus simple suppose qu'une mutation double est à l'origine du mutant Sp^-.

4° Lorsqu'une souche Sp^- est transformée par l'ADN d'une autre souche Sp^-, elle l'est avec sensiblement la même fréquence que par l'ADN de la souche sauvage. Ce fait semble en faveur d'une localisation des sites 1-5 et 3 dans des molécules d'ADN différentes, mais il ne s'agit pas là d'une conclusion certaine.

Les résultats dans leur ensemble confirment qu'une certaine forme d'analyse génétique de la sporogenèse est rendue possible par l'existence de la transformation chez un Bacillus. Cette analyse doit rendre au biochimiste et au cytologiste un très grand service, en leur assurant qu'ils comparent des mutants Sp^- génétiquement différents. Mais, même en supposant surmontées quelques difficultés techniques inhérentes à la fonction étudiée, la transformation ne permet d'analyse génétique que très parcellaire. On voit mal par exemple qu'elle puisse aisément permettre le simple dénombrement des gènes intervenant directement dans la sporulation. Outil efficace pour l'étude de déterminants portés par une même molécule d'ADN en solution, la transformation ne se prête pas à l'établissement de cartes chromosomiques, la solubilisation de l'ADN qu'elle implique entraînant la rupture des relations existant, dans le chromosome, entre molécules d'acides nucléiques.

(1) J. Spizizen, Proc. Nat. Acad. Sc., 44, 1958, p. 1072; Federation Proc., 18, 1959, p. 957.
(2) ADN pour acides désoxyribonucléiques.
(3) P. Schaeffer, H. Ionesco et F. Jacob, Comptes rendus, 249, 1959, p. 481.
(4) P. R. Burkholder et N. H. Giles, Amer. J. Botany, 34, 1947, p. 345.

(Laboratoire de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

VIROLOGIE. — *Étude de la variation du pouvoir pathogène d'une souche de virus aphteux « lapinisée » au cours de passages alternés sur le Bœuf et sur le Lapin.* Note de MM. **Alain Paraf**, **Jean Asso**, **Michel Fougereau**, **Jean Verge**, **Louis Dhennin** et Mme **Léone Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le virus aphteux « lapinisé » recouvre ses propriétés aphtogènes à l'égard des bovins après un seul passage chez cette espèce. Il conserve cependant ses propriétés pathogènes pour la Souris et le Lapin après cinq passages chez le Bovin. Le virus « lapinisé » ayant subi cinq passages chez la Vache perd à nouveau ses propriétés aphtogènes après un passage chez le Lapin.

Le tableau I représente les virulences comparées de la souche originelle et de la même souche « lapinisée » à l'égard de différentes espèces animales.

Tableau I.

	Souche C Loupoigne	
	originelle.	« lapinisée ».
Pouv. path. vache (*a*)..........	10^8 (*) DMI_{50}	10^2 à 10^3 DMI_{50}
» » lapin (*b*)..........	o	10^3 à 10^4 DL_{50}
» » souriceau (*c*).......	10^8 DL_{50}	10^8 DL_{50}
» » souris (*d*).........	o (*e*)	10^4 DL_{50}

(*) Tous les titres indiqués dans les différents tableaux de cette Note représentent le nombre de doses minimales infectantes 50 % (DMI_{50}) ou de doses léthales 50 % (DL_{50}).

(*a*) Par inoculation intralinguale.

(*b*) Par inoculation intrapéritonéale de lapins âgés de plus de 30 jours; à partir de 50 à 60 jours, certains lapins ne meurent pas après inoculation de virus « lapinisé ».

(*c*) Par inoculation intrapéritonéale du souriceau de moins de 8 jours.

(*d*) Par inoculation intrapéritonéale de souris Swiss âgées de 6 à 12 semaines.

(*e*) 10 % des animaux inoculés avec une suspension au 1/10e peuvent mourir.

Nous avons rapporté ailleurs les techniques utilisées pour le titrage du virus aphteux chez les différentes espèces animales. Lorsque nous disons que la souche « lapinisée » est moins pathogène pour le bovin que la souche originelle, cela signifie que :

1° les titres obtenus par inoculation intralinguale sont beaucoup plus faibles (10^3 au lieu de 10^8) que ceux obtenus avec la souche bovine originelle. Ces titres sont d'ailleurs variables en fonction de l'âge du lapin inoculé, 10^3 ou $10^{3,5}$ pour les lapins de moins de 30 jours, 10^2 à 10^3 pour les lapins de 60 jours, virulence inférieure à 10^2 pour les lapins âgés de plus de 3 mois. Tous les tissus possèdent un titre de 10^8 pour le souriceau nouveau-né;

2° les lésions podales apparaissent plus rarement et se révèlent plus bénignes;

3° la contagiosité dans l'espèce bovine se montre moins sévère.

Dans les études que nous relatons ici, prenant comme test la capacité aphtogène du virus, nous avons voulu savoir si ce caractère était stable. L'expérience fut conduite de deux façons en prenant comme matériel d'étude du virus aphteux de type C (souche Loupoigne) ayant subi 180 passages chez le Lapin.

a. 1 ml d'une suspension au 1/10e du virus est inoculé à un bovin par voie intralinguale ; 24 h plus tard un gros aphte s'étant formé au point d'inoculation on prélève les parois qui sont remises en suspension dans une solution physiologique tamponnée et réinoculées à une autre vache. On réalise ainsi cinq passages successifs par inoculation intralinguale pour examiner si l'on peut exacerber la virulence du virus à l'égard des bovins.

b. On réalise, à partir du 1er passage et du 5e passage sur bovin des séries parallèles de passages sur des lapins âgés de 60 jours, sur des lapins de 30 jours et sur des lapereaux nouveaux-nés de façon à pouvoir juger des capacités du virus à reprendre plus ou moins vite toutes les propriétés du virus « lapinisé ».

Chaque titrage effectué chez les bovins est réalisé sur au moins trois animaux en utilisant la technique générale de Henderson. Chaque titrage réalisé chez le Souriceau, la Souris ou le Lapin comprend au moins trois animaux par dilution.

Résultats. — *a. Passages en série chez le Bovin.* — Le tableau II nous permet de récapituler l'ensemble des résultats obtenus :

Tableau II.

Passages.	DMI_{50} bœuf.	DL_{30} souriceau.	DL_{50} souris.	DL_{50} lapin.
Virus lapin	10^2	$10^{7,5}$	$10^{3,5}$	$10^{2,5}$
1er bovin	10^6	10^9	$10^{3,5}$	$10^{2,5}$
2e »	10^7	10^9	10^4	10^4
3e »	10^8	10^9	Non titré	Non titré
4e »	$10^{8,5}$	10^9	» »	» »
5e »	10^8	10^9	10^3	Tue le lapin de 60 jours

De ces résultats, nous pouvons conclure que :

1° la différence des titres observés chez le Souriceau ($10^{7,5}$ à 10^9) n'est pas significative de sorte qu'on peut admettre qu'après un ou deux passages chez la Vache, le virus aphteux « lapinisé » a recouvré toutes ses capacités aphtogènes, son titre passant de 10^2 à 10^7 ou 10^8 ;

2° le virus aphteux « lapinisé » après cinq passages en série chez la Vache conserve certains caractères dus à la « lapinisation » : pouvoir pathogène élevé pour la souris adulte et le lapin adulte.

b. Passages en série chez le Lapin à partir des 2e et 5e passages chez le Bovin. — Les résultats sont résumés dans le tableau III.

On peut tirer de l'ensemble de ces résultats les conclusions suivantes :

a. Après un ou cinq passages en série chez le Bovin, le virus passé une

seule fois chez le Lapin retrouve tous les caractères du virus « lapinisé », en particulier un faible pouvoir aphtogène. On peut se demander si des substances empruntées par le virus à la cellule hôte ne modifient pas son pouvoir d'adsorption et de pénétration. Ce changement phénotypique expliquerait la perte du pouvoir infectieux pour la Vache après un seul passage chez le Lapin. Toutefois nos expériences ne nous permettent pas d'éliminer l'hypothèse qu'une mutation est en jeu.

TABLEAU III.

	Série 1er passage bovin. Titres.		Série 5e passage bovin. Titres.	
Nombres de passages sur lapins.	DMI_{50} vache.	DL_{50} souriceau.	DMI_{50} vache.	DL_{50} souriceau.
	Passages sur lapins adultes âgés de 60 jours.			
1	$10^{3,7}$	10^{6}	$10^{3,5}$	10^{8}
	$10^{3,5}$	10^{8}	10^{4}	10^{8}
	$10^{3,4}$	10^{8}	–	–
2	$10^{3,5}$	10^{7}	$10^{3,5}$	10^{7}
3	–	–	$10^{3,2}$	10^{8}
	Passages sur lapins âgés de 30 jours.			
1	10^{3}	10^{8}	$10^{3,5}$	10^{8}
	$10^{2,2}$	10^{8}	$10^{3,5}$	10^{8}
2	10^{2}	$10^{7,5}$	–	–
	Passages sur lapins nouveau-nés.			
1	$10^{3,7}$	10^{9}	$10^{5,5}$	10^{8}
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	$10^{8,5}$
	–	–	$10^{4,5}$	10^{8}
2	10^{3}	10^{8}	–	–
3	$10^{2,5}$	10^{8}	$10^{4,8}$	10^{8}
4	10^{4}	10^{8}	$10^{4,3}$	$10^{8,5}$

b. Le virus issu de lapins nouveau-nés, qu'il ait subi ou non des passages préalables chez le Bovin, se montre un peu plus virulent pour la Vache que le virus provenant d'un lapin adulte.

Conclusions. — Après 180 passages en série chez le Lapin le virus aphteux possède, à l'égard des bovins, de faibles propriétés aphtogènes susceptibles d'être modifiées par un ou deux passages chez la Vache. Ces propriétés non seulement dépendent de l'espèce animale d'où est issu le virus, mais, au sein de l'espèce cuniculine, de l'âge de l'animal producteur de virus. Cette « instabilité » est confirmée par le fait que le virus « lapinisé » prélevé sur la vache retrouve intégralement tous ses caractères de « lapinisation » après un seul passage chez le Lapin.

(*Laboratoire Central de Recherches vétérinaires d'Alfort.*)

VIROLOGIE. — *Effets de l'eau lourde sur le développement du poliovirus en fonction de la température* (¹). Note de M. **André Lwoff** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'eau lourde modifie la vitesse de développement et le rendement en particules infectieuses du poliovirus. Ces deux effets sont sous la dépendance de quatre facteurs : la température, la concentration en eau lourde, le moment où celle-ci est mise en œuvre et le génotype de la souche virale.

Le rendement en virions ou particules infectieuses du poliovirus est maximal dans une zone étroite de températures. Il diminue en deçà et au-delà, la diminution étant rapide aux températures limites supérieures (²). L'eau lourde diminue la sensibilité du développement aux températures élevées (³). C'est ce phénomène que nous nous proposons d'analyser.

Les expériences ont porté sur deux souches de poliovirus du type I. Le développement viral a été suivi au cours d'un cycle unique et les particules formant des plages, dénombrées en fonction du temps par les méthodes désormais classiques. La sensibilité thermique du développement viral est exprimée par le sigle *rt* (*r* pour reproduction, *t* pour température) qui correspond à la valeur de la température supérieure à l'optimum à laquelle le rendement est diminué de 90 % (⁴). Le *rt* peut varier, pour le poliovirus du type I, de 36°,9 à 40°,8. Il peut être modifié par des mutations qui entraînent à la fois une diminution de la psychrosensibilité et un accroissement de la thermosensibilité ou *vice versa*, c'est-à-dire un déplacement vers la droite ou vers la gauche de la courbe exprimant le rendement en fonction de la température.

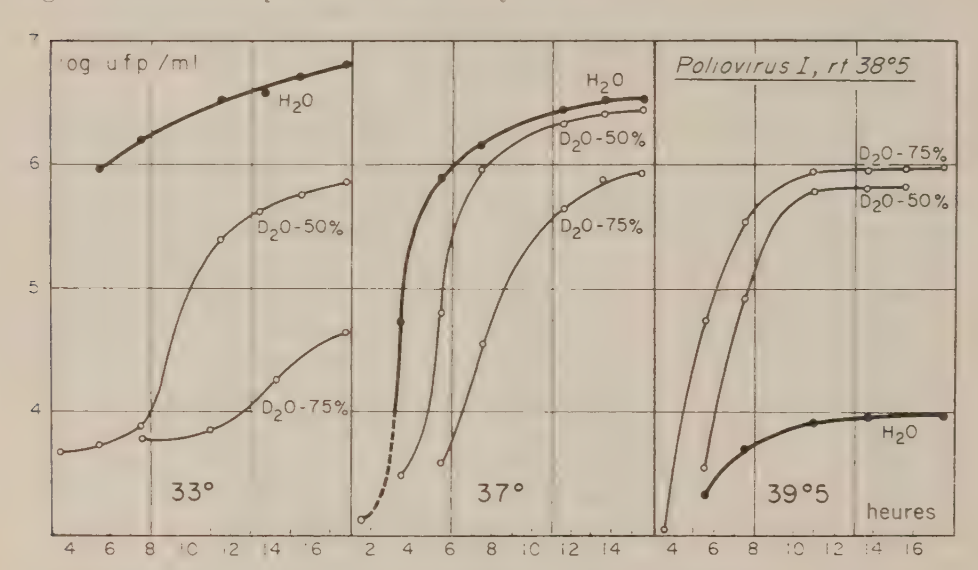
On doit distinguer dans les effets de l'eau lourde, d'une part, ceux qui se traduisent par un retard du développement, d'autre part, ceux qui affectent le rendement.

Les effets de l'eau lourde sont évidemment d'autant plus marqués que sa concentration est plus élevée (concentrations étudiées : 25, 50, 75 et 85 %). Pour une concentration donnée de D_2O, le retard du développement est d'autant plus important que la température est plus basse (*fig.*). Ce retard est aussi d'autant plus grand que l'eau lourde est ajoutée plus tôt : il ne se produit pas si elle est introduite 4 h après l'infection. Enfin, pour une température donnée et une concentration donnée de D_2O, plus le *rt* de la souche est élevé et plus le retard est grand. Ainsi le retard à 37° en présence de D_2O à 50 % sera respectivement de 1 h ou de 4 à 5 h selon que le *rt* de la souche est 38°,5 ou 40°,8.

L'action de l'eau lourde sur le rendement dépend elle aussi des mêmes facteurs. Aux températures basses, l'eau lourde diminue le rendement cependant qu'elle l'augmente aux températures élevées. A une température basse donnée, la diminution est d'autant plus considérable que le *rt*

de la souche est plus élevé; à une température élevée donnée, l'augmentation d'autant plus forte que le *rt* est plus bas.

Si l'on ajoute l'eau lourde à des cellules infectées depuis 4 h par des poliovirus de *rt* 38°,5 et maintenues à 39°,5, le développement, quasi bloqué dans ces conditions, reprend instantanément. L'eau lourde, en tant qu'elle favorise la formation des virions aux températures élevées, agit donc sur une phase tardive du cycle viral.



Développement, en fonction de la température et de la concentration en eau lourde, d'une souche de poliovirus de type I de *rt* 38°,5. L'eau lourde a été ajoutée immédiatement après l'infection des cellules (cellules KB).

En abscisses, les heures;
en ordonnées, le nombre d'unités formant des plages par millilitre (u. f. p.).

Il résulte de nos expériences, qui seront exposées en détail et discutées ultérieurement, que le développement viral est affecté par l'eau lourde selon la température à laquelle le système cellule-virus est maintenu, selon la concentration en eau lourde, selon le moment où celle-ci est mise en œuvre et selon le génotype viral. Toutes conditions égales d'ailleurs, l'eau lourde accroît l'effet des basses températures et tempère celui des températures élevées, c'est-à-dire diminue la température apparente.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203; N. Groman, A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 351-359.

(3) R. I. Carp, D. Kritchevsky et H. Koprowski, *Virology*, 12, 1960, p. 125-127.

(4) A. Lwoff, in *Fifth International Poliomyelitis Congress*, Copenhague, 1960, Lippincott, Philadelphie (sous presse).

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

HÉMATOLOGIE. — *Recherches quantitatives sur l'adsorption du polyvinylpyrrolidon sur les érythrocytes.* Note (*) de M. **Konrad Hummel** et Mlle **Lore von Szczepanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Depuis un certain temps on suppose que les matières telles que le dextrane et le polyvinylpyrrolidon (PVP) utilisées au lieu du plasma se lient à la surface d'érythrocytes [1]. Rothman et coll. [2] ont montré ce phénomène par du dextrane marqué de ^{14}C. Il faut attribuer aux résultats de ces auteurs une valeur plutôt qualitative que quantitative, l'échange entre les molécules marquées et non marquées du dextrane n'ayant pas été pris en considération.

Dans nos expériences d'adsorption nous avons employé PVP marqué par ^{14}C. Le même volume d'érythrocytes concentrées fut ajouté aux solutions radioactives de différentes concentrations de PVP. Après 1 h d'incubation à la température de la chambre, nous avons centrifugé, puis recueilli le surnageant. Par une méthode spéciale de frigorification, nous avons enlevé l'hémoglobine. Nous avons ensuite déterminé la radioactivité par un « flow-counter » à méthane et établi par le calcul la « diminution » du surnageant, en comparant les valeurs avant l'adsorption, tenant compte de la distance des érythrocytes.

La figure 1 montre (en coordonnées logarithmiques) la quantité de PVP K 18 (P. M. moyen environ 14 500) en fonction de la concentration. A première vue la courbe se présente comme une isotherme de Langmuir. La plus grande partie est constituée par une droite, mais le coefficient angulaire varie vers les valeurs de saturation. Cependant pour 51 % une véritable saturation n'est pas encore atteinte. Pour une telle concentration, une moyenne de 10^8 molécules du colloïde sont liées à chaque érythrocyte, ce qui représente à peu près 5.10^4 fois plus que des anticorps Rh à l'état de saturation. Les 10^8 molécules peuvent seulement être rangées, en couche simple à la surface de l'hématie quand elles y sont fixées, en groupes parallèles, par leurs extrémités. La portion de la courbe qui semble obéir à la formule de Langmuir serait en faveur d'une telle interprétation. Mais on est conduit à une toute autre conception quand on représente les quantités de colloïdes en fonction de la concentration comme dans la figure 2. Ici la concentration est portée en abscisse (logarithmes) et pourcentage de PVP ajouté du colloïde en ordonnée. La courbe présente d'abord une partie ascendante, ce qui indique qu'il y a plus de molécules du colloïde qui s'attachent aux cellules que ne correspond l'augmentation de la concentration. A partir d'une concentration de 0,026 % il y a variation du coefficient angulaire au moment où (selon le calcul) les érythrocytes sont recouverts par une seule couche plane de molécules PVP. Il semble que l'adsorption passe par un certain état de saturation. Puis pour une

concentration de 1 % la courbe reprend son ancienne pente. C'est là que commence la superposition de plusieurs couches de molécules. Au-dessus d'une concentration de 6,35 % l'augmentation de l'adsorption diminue soudain, cette partie de la courbe indique alors que l'adsorption tend vers la saturation. Cette courbe (*fig.* 2) correspond, au moins jusqu'au maximum, à celles trouvées et calculées par Brunauer, Emmett et

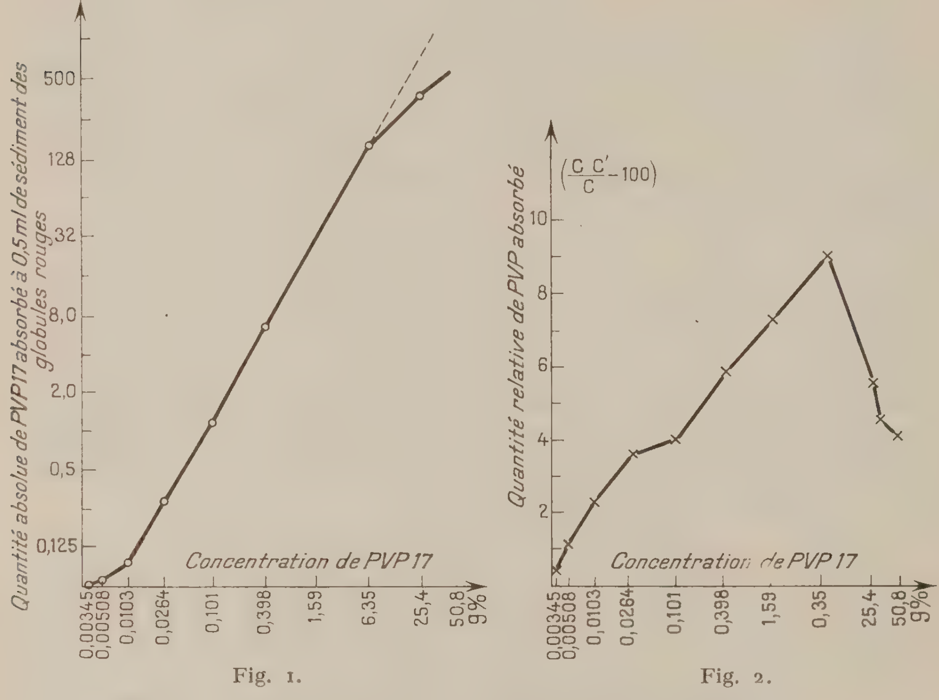


Fig. 1. — Quantité absolue de molécules adsorbées de PVP 17 en fonction de la concentration PVP.

Fig. 2. — Quantité relative de molécules adsorbées de PVP 17 en fonction de la concentration PVP.

Teller (3) pour l'adsorption de plusieurs couches superposées de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle ressemble aussi aux isothermes d'absorption obtenues avec l'alcool sur le silicagel (4); là aussi il s'agit d'adsorption dans trois dimensions.

Au cours de chaque expérience nous avons retrouvé la même nature de courbe d'adsorption du PVP.

La figure 3 présente des courbes relatives au PVP K 25 (P. M. moyen environ 25 000) en présence des hématies de l'Homme, du Chat et du Cheval. Les cellules du Cheval lient la plus grande quantité de PVP 25, puis viennent celles de l'Homme et du Chat. La plus grande différence se manifeste surtout dans la région des couches superposées. Concave vers l'axe des abscisses, la première partie de la courbe fait supposer le déve-

loppement d'une énergie de combinaison sensible et qui correspond à la liaison de molécules PVP aux récepteurs de la surface des érythrocytes. L'importance de cette liaison est différente d'une espèce d'érythrocyte à l'autre.

Pour ainsi dire, les forces *spécifiques* sont ici en action. Convexe vers l'axe des abscisses, la seconde partie de la courbe laisse supposer un développement moins important de l'énergie de combinaison. Ceci correspond

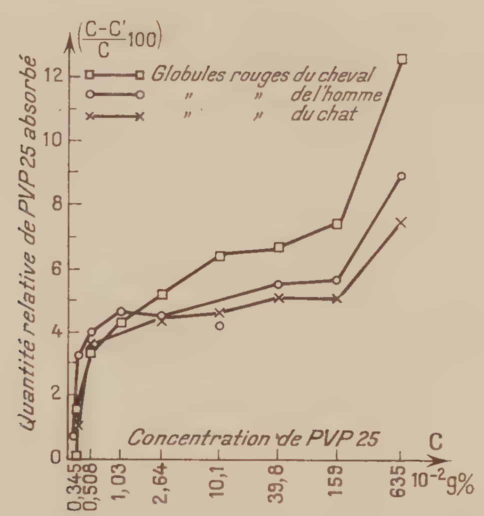


Fig. 3. — Quantités relatives de PVP 25 adsorbées sur les érythrocytes de l'Homme, du Cheval et du Chat, en fonction de la concentration PVP.

à la liaison mutuelle des molécules de PVP avec la formation de multiples couches superposées. L'épaisseur ainsi obtenue dépend évidemment de la densité de la couche simple. Les forces actives ne sont pas en relation directe avec les érythrocytes et peuvent donc être appelées « *non spécifiques* ». Il est possible néanmoins de supposer qu'il existe une relation indirecte avec la surface des érythrocytes. L'épaisseur des couches multimoléculaires paraît donc dépendre de la densité de la couche monomoléculaire. C'est ainsi qu'on peut expliquer la tendance vers la saturation, remarquée sur la figure 2 : Lors des fortes concentrations, la surface se trouve recouverte au maximum; pour des raisons stériques, l'augmentation de la densité de la couche monomoléculaire ne peut plus être dépassée. L'état de saturation est donc atteint pour la couche monomoléculaire à même concentration que pour celles multimoléculaires.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) K. Hummel, *Z. Immunforschg.*, 107, 1950, p. 418.

(2) S. Rothman, E. Adelson, A. Schwebel et R. D. Langdell, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 104.

(3) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(4) J. S. Anderson, *Z. physik. Chem.*, 88, 1914, p. 91.

IMMUNOLOGIE. — *Sur le passage, à travers le placenta, de principes capables de neutraliser certaines propriétés enzymatiques des toxines staphylococciques.* Note (*) de MM. **Rémy Richou, Claude Chirol,** Mme **Raymonde Durieux** et M. **Claude Quinchon**, présentée par M. Gaston Ramon.

On sait, depuis longtemps, grâce aux travaux d'Ehrlich, de Vaillard, de Nattan-Larrier, G. Ramon et E. Grasset [1], etc, que les antitoxines peuvent traverser le placenta alors que les toxines et les anatoxines, quelle que soit leur spécificité, s'avèrent incapables de passer de la mère au fœtus. On sait également [2] que les hémolysines naturelles anti-lapin et anti-mouton, contenues dans le sang maternel, traversent le placenta et sont retrouvées dans le sang du cordon.

La constatation que diverses souches de staphylocoques élaborent des toxines actives vis-à-vis des lipides et de la caséïne [3] et que de nombreux sérums humains et animaux renferment des anti-enzymes capables d'annihiler cette activité [4], nous a conduits à effectuer des dosages comparatifs de ces anti-enzymes, dans le sang humain du cordon, recueilli sitôt ou lors de l'accouchement et dans le sang de la mère, prélevé à la fin du travail.

Pour évaluer le pouvoir anti-enzyme des sérums, nous avons employé une méthode de diffusion en gélose, cette gélose étant préalablement additionnée de jaune d'œuf, d'huile de maïs, de tristéarine, de tripalmitine ou de caséine [5].

Les résultats enregistrés avec 29 sérums de mère et 29 sérums du cordon sont les suivants :

Pouvoir annihilant l'action sur le jaune d'œuf (en U) :

— 1 U.	: 14 sérums de mère	et	8 sérums	du cordon,
+ 1 — 3 U :	6 »	»	13 »	»
+ 3 — 10 U :	7 »	»	6 »	»
+ 10 — 30 U :	2 »	»	2 »	»

Pouvoir antilipasique vis-à-vis de l'huile de maïs (en U) :

— 1 U	: 25 sérums de mère	et	25 sérums	du cordon
+ 1 — 3 U :	1 sérum	»	1 sérum	»

Pouvoir antilipasique vis-à-vis de la tristéarine (en U) :

— 1 U	: 27 sérums de mère	et	25 sérums	du cordon
+ 1 — 3 U :	2 »	»	4 »	»

Pouvoir antilipasique vis-a-vis de la tripalmitine (en U) :

— 1 U	: 20 sérums de mère	et	17 sérums	du cordon
+ 1 — 3 U :	1 sérum	»	5 »	»
+ 3 — 10 U :	2 sérums	»	1 sérum	»

Pouvoir anticaséolytique (en U) :

+ 3 — 10 U : 16 sérums de mère et 15 sérums du cordon
+ 10 — 30 U : 5 » » 6 » »
+ 30 — 50 U : 4 sérums de mère 3 sérums du cordon
> 50 U : 2 » » 3 » »

Le tableau ci-dessous montre l'action inhibante de certains des sérums utilisés vis-à-vis des diverses propriétés enzymatiques de la toxine staphylococcique.

	Activité anti-enzymatique (en unités) vis-à-vis				
Nos des sérums.	du jaune d'œuf.	de l'huile de maïs.	de la tristéarine.	de la tripalmitine.	de la caséine.
1 (mère)	+ 1 — 3	— 1	— 1	— 1	+ 30 — 50
1 *bis* (cordon)	+ 1 — 3	— 1	— 1	+ 1 — 3	> 50
2 (mère)	+ 3 — 10	— 1	1	— 1	+ 30 — 50
2 *bis* (cordon)	+ 3 — 10	— 1	+ 1 — 3	+ 3 — 10	+ 30 — 50
3 (mère)	+ 3 — 10	— 1	— 1	+ 1 — 3	+ 30 — 50
3 *bis* (cordon)	+ 3 — 10	— 1	— 1	+ 1 — 3	+ 10 — 30
4 (mère)	— 1	— 1	— 1	— 1	> 50
4 *bis* (cordon)	+ 1 — 3	— 1	— 1	— 1	> 50
5 (mère)	— 1	— 1	— 1	— 1	> 50
5 *bis* (cordon)	— 1	— 1	— 1	— 1	+ 30 — 50
6 (mère)	+ 1 — 3	— 1	— 1	— 1	+ 3 — 10
6 *bis* (cordon)	+ 3 — 10	— 1	+ 1 — 3	+ 1 — 3	+ 3 — 10
7 (mère)	+ 3 — 10	— 1	1	+ 1 — 3	+ 3 — 10
7 *bis* (cordon)	+ 10 — 30	— 1	+ 1 — 3	+ 3 — 10	+ 3 — 10
8 (mère)	+ 3 — 10	+ 1 — 3	— 1	— 1	+ 3 — 10
8 *bis* (cordon)	+ 1 — 3	+ 1 — 3	— 1	— 1	+ 3 — 10

Confirmant les résultats antérieurement obtenus, il apparaît que certains des sérums examinés peuvent annihiler l'action qu'exerce la toxine staphylococcique sur le jaune d'œuf, l'huile de maïs, la tristéarine, la tripalmitine et la caséine sans qu'il y ait parallélisme entre ces différents pouvoirs.

Les principes antienzymatiques présents dans le sérum de la mère peuvent traverser le placenta comme le font les antitoxines et les antihémolysines. On peut, selon les cas, constater dans le sang du cordon un taux de principes antienzymatiques égal, plus faible ou plus élevé dans le sang du cordon que dans celui de la mère.

Dans le cas particulier du principe anticaséolytique, qu'on trouve à un taux élevé et sensiblement égal dans les sérums de la mère et du cordon, il semble bien, comme nous l'avons déjà signalé, qu'il s'agisse d'une propriété innée et non spécifique des sérums semblable à celle étudiée par G. Ramon [6] en ce qui concerne l'activité des sérums normaux vis-à-vis de la gélatinolysine des filtrats de *B. subtilis* et par l'un de nous avec R. Kourilsky [7] à l'égard d'autres filtrats microbiens.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) Nattan-Larrier, G. Ramon et E. Grasset, *C. R. Soc. Biol.*, 96, 1927, p. 241.

(2) R. Richou et P. Ramon, *Revue d'Immunologie*, 9, 1944-1945, p. 235.

(3) R. Richou, J. Pantaléon et Cl. Quinchon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1151; R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496; R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 283.

(4) R. Richou, Cl. Quinchon et Mme R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 505.

(5) Pour les détails de la technique utilisée, *cf.* R. Richou, Cl. Quinchon et Mme R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 505.

(6) G. Ramon, *Bull. Acad. Méd.*, 128, 1944, p. 369.

(7) R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140; 19, 1955, p. 387.

MÉDECINE. — *Infarctus myocardique récent avec électrocardiogramme normal mais radiokymogramme et cinédensigramme nettement pathologiques.* Note (*) de MM. **Maurice Marchal**, **Xavier Benardeau** et Mme **Marie-Thérèse Marchal**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La technique radiokymographique classique consiste à faire défiler la plaque kymographique, le malade étant en apnée moyenne (Stumpf). Le Valsalva inspiratoire nous donne de nouvelles possibilités par notre technique du Valsava stabilisé ([1]).

Dans un cas d'infarctus myocardique antéroseptal récent datant de cinq mois *avec électrocardiogramme devenu à nouveau parfaitement normal*, nous voyons :

Sur une première radio-kymographie faite avec la technique classique (*fig.* 1), sur tout le bord ventriculaire, des encoches ventriculaires normales. La pente lente est la diastole ventriculaire, le retrait horizontal est la systole ventriculaire.

Faisons maintenant une épreuve utilisant l'inspiration forcée avec notre technique de Valsalva. Nous voyons apparaître (*fig.* 2) sur le bord gauche du cœur sur une hauteur de 4 cm environ, des encoches pulsatiles tout à fait anormales.

A la place de la pente lente diastolique nous ne voyons rien puis, brusquement, apparaît une expansion soudaine, sous forme d'une ligne horizontale à laquelle fait suite une zone de retrait brusque. Au-dessus et en dessous de cette région pathologique de 4 cm, nous reconnaissons encore la contraction normale du ventricule.

Pour explorer avec plus de précision cette zone pathologique, nous avons eu recours à la *cinédensigraphie* ([2]).

Cette méthode que nous avons créée en 1934 à l'Hôpital Tenon de Paris, consiste à enregistrer pendant la radioscopie, la pulsatilité du cœur en plaçant devant le bord cardiaque, une cellule photoélectrique spéciale qui permet également l'étalonnage ([3]). On enregistre en même temps l'électrocardiogramme. Nous obtenons sur le sujet normal (*fig.* 3) une contraction caractérisée par une ligne à pente faible et ondulée qui s'arrête au début de la période isométrique (c'est-à-dire au-dessus de l'onde R). Puis, un segment horizontal apparaît qui persiste pendant toute la durée de la phase isométrique. Enfin, on voit une descente brusque de la courbe qui se situe environ 8/100e de seconde après l'onde R. C'est la fin de la phase isométrique et le début de la phase isotonique du ventricule (période d'expulsion du sang intra-ventriculaire). Ceci constitue la courbe ventriculaire normale.

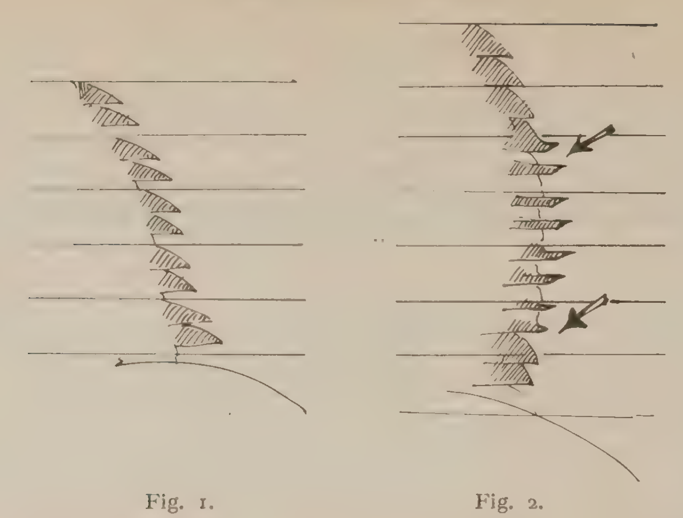


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Calque kymographique du ventricule gauche. Malade : M. B. X., 52 ans.
Kymogramme classique en apnée inspiratoire moyenne : Tracé normal.

Fig. 2. — Même malade M. B. X., 52 ans.
Kymogramme en « Valsalva stabilisé ».
Tracé pathologique : Entre les deux flèches : zone de l'infarctus
avec expansion isométrique (Lancer systolique).
Au-dessus et en dessous : courbes ventriculaires normales.

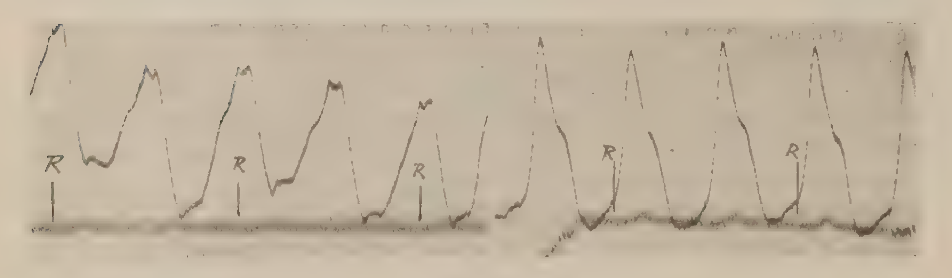


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — M. B. X., 52 ans (tracé original).
Tracé cinédensigraphique, en inspiration moyenne, du ventricule gauche :
Tracé normal : On voit nettement la phase isométrique.

Fig. 4. — M. B. X., 52 ans (tracé original).
Cinédensigramme du bord ventriculaire gauche pendant l'épreuve de Valsalva :
Tracé pathologique : Très grande expansion isométrique
débutant à l'onde R de l'électrocardiogramme.
Comparer avec la figure 3 : opposition de phase.

Plaçons la cellule dans la région pathologique décelée par la radiokymographie, faisons la même épreuve inspiratoire et nous voyons apparaître immédiatement au-dessus de l'onde R une expansion brusque se terminant par une pointe aiguë et suivie d'une pente lente, entrecoupée d'une encoche (*fig.* 4).

Cet aspect qui est exactement le contraire de la contraction ventriculaire est *en opposition de phase avec elle.*

En résumé, grâce à la cinédensigraphie, nous mettons en évidence, au niveau de la lésion du myocarde pendant le Valsalva, une expansion systolique qui est tout à fait analogue à l'expansion systolique de l'aorte et des gros vaisseaux. Il y a cependant une différence importante, c'est que l'expansion pathologique du ventricule commence immédiatement au début de la phase *isométrique* alors que l'expansion aortique ne commence qu'au début de la phase *isotonique* du ventricule.

Si nous nous contentons de demander à notre malade de rester en apnée moyenne nous obtenons comme sur le kymogramme (*fig.* 1) des courbes ventriculaires normales. Par contre, si nous demandons au malade de faire une très forte inspiration suivie d'une épreuve de Valsalva selon notre technique, nous obtenons des courbes tout à fait pathologiques, caractérisées par un « lancer systolique expansif ».

Ces courbes pathologiques étaient déjà connues des auteurs utilisant l'électro- et la radiokymographie (Heckmann, Stumpf, H. de Balzac, Kjellberg, Luisada, Friedberg, Dusaillant, Samet, Fleischner, etc.), *mais seulement en apnée inspiratoire moyenne.* Certains auteurs ont parlé « d'inversion de la contraction myocardique ». Ce terme, quoique imagé, ne nous paraît pas exact : Il s'agit au contraire d'un lancer passif du segment inerte dans le sens opposé à la contraction.

Le terme exact à utiliser nous semble être « expansion ventriculaire de la phase isométrique ou, en abrégé « expansion isométrique ».

En conclusion : 1° Un infarctus relativement récent avec gros signes électriques peut avoir un électrocardiogramme devenu à nouveau parfaitement normal après 5 mois de traitement.

2° Un radiokymogramme et un cinédensigramme pris tous deux avec la technique classique peuvent, eux aussi, être parfaitement normaux.

3° Mais un radiokymogramme et un cinédensigramme pris avec notre technique de Valsalva stabilisé peuvent, tous deux chez ce même malade, être nettement pathologiques et montrer des signes de nécrose étendue latente, invisibles avec tous les examens classiques.

4° Peut-être pouvons-nous expliquer par la constatation de ces zones de nécrose à expansion intense, l'apparition ultérieure d'une ectasie myocardique, que l'électrocardiogramme, resté absolument normal ne permettait pas de prévoir.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 394; 231, 1950, p. 388; 239, 1954, p. 96.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 973.

(3) Contrairement à l'électrokymographie. Voir *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 458.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *La mesure de l'activité biologique du facteur intrinsèque contenu dans la muqueuse gastrique de Porc.* Note de M. **René Wolff**, présentée par M. Léon Binet.

La muqueuse intestinale du cobaye, *in situ*, fixe la vitamine B_{12} ^{60}Co en présence d'un extrait de muqueuse gastrique de Porc. Cette fixation varie parallèlement avec le taux de cet extrait et elle constitue ainsi la base d'une méthode de dosage biologique du facteur intrinsèque de Porc.

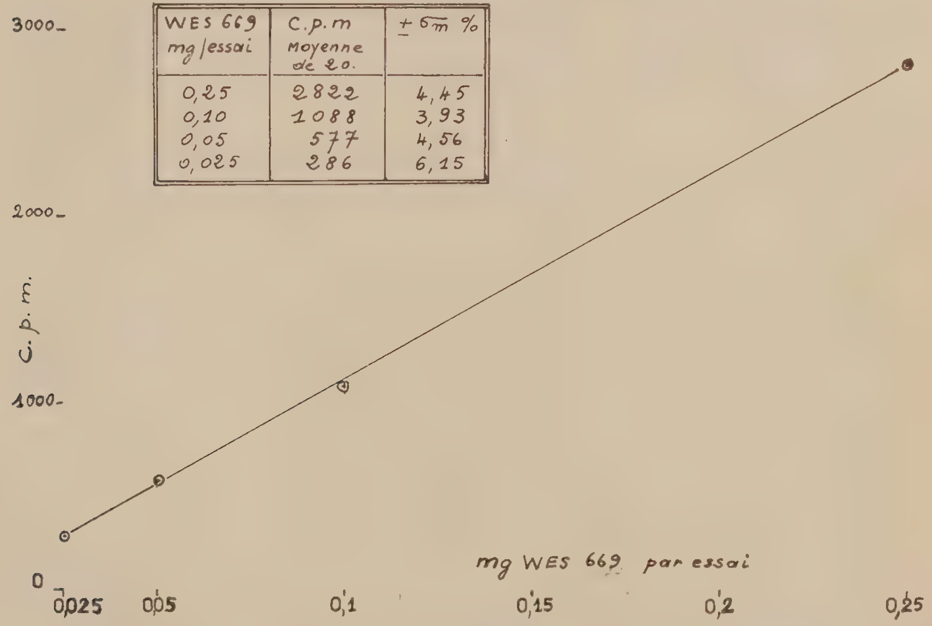
L'étude du mode d'action du facteur intrinsèque s'est heurtée, dans le passé, à des difficultés techniques, en raison de l'absence de toute méthode de dosage biologique, à l'exception de celles qui font appel à un individu atteint d'anémie pernicieuse. En 1959, Wilson et Strauss (1), utilisant la méthode des segments intestinaux *in vitro* isolés et retournés, décrite par Wilson et Wiseman (2), ont montré que ces segments, chez le Rat, mis au contact d'une solution de vitamine B_{12} radioactive, ne fixent cette vitamine qu'en présence d'une solution d'extrait de muqueuse gastrique de Rat. Pour des segments prélevés sur le Cobaye, la spécificité d'espèce est considérablement atténuée, et le facteur intrinsèque du Porc et de l'Homme s'avèrent également actifs. Mais l'étude quantitative de l'activité du f. i., avec cette dernière méthode, présente de nombreux écueils. Ils sont liés en partie à la limitation de la durée de l'expérience et à l'effet inhibiteur de l'anoxie (3), de sorte que cette méthode ne paraît pas se prêter à une évaluation quantitative du facteur intrinsèque.

En vue d'une mesure précise, nous avons abordé l'étude de l'absorption de la vitamine B_{12} et de l'effet du facteur intrinsèque par un procédé que nous avons décrit précédemment (4). Celui-ci consiste à opérer sur un segment intestinal, isolé par ligatures, mais maintenu *in situ*, et conservant ainsi intactes toutes ses connections circulatoires et nerveuses.

Après avoir utilisé primitivement cette méthode chez le Rat, nous avons, dans la suite, opéré sur le cobaye mâle; après anesthésie à l'éther, on procède comme suit : après ouverture de l'abdomen, on sépare, par deux ligatures, une longueur d'environ 12 cm de la partie de l'iléum voisine du cæcum. Ce segment d'intestin, en vue d'une perfusion, est muni de deux canules en polythène. On prendra soin, au cours de ces opérations, d'éviter toute ligature de troncs vasculaires. L'abdomen refermé, on procède à un premier lavage du segment, avec une solution de Tyrode portée à 37° (120 ml en 1 h). Cette première perfusion a pour but d'éliminer le facteur intrinsèque sécrété par l'estomac et qui a passé dans l'intestin. Les canules étant ensuite obturées, on introduit dans le segment intestinal, au moyen d'une seringue, 3 ml d'un mélange de 0,5 ml de B_{12} $^{60}Co + B_{12}$, 0,5 ml de facteur intrinsèque de porc étalon (Produit Wes 669 de Lederlé) en solution de

Tyrode et de 2 ml de solution de Tyrode, ces dernières exemptes de glucose (solution de B_{12} : B_{12} = 0,285mg/ml = 40 260 c.p.m./ml). La solution de facteur intrinsèque contient les taux suivants d'extrait purifié de muqueuse gastrique de porc : 0,5, 0,2, 0,1 et 0,05 mg/ml. On prépare une quantité suffisante de chacun des mélanges pour une étude sur 20 cobayes. On referme au moyen d'agrafes la peau de l'abdomen; elle recouvrira les canules; on supprime l'anesthésie; on laisse le mélange dans le segment intestinal pendant 4 h. Après ce laps de temps, on procède, au cours d'une nouvelle anesthésie, à un deuxième lavage avec la solution de Tyrode du segment intestinal (200 ml pendant 1 h 1/2), cela afin de chasser tout excès de B_{12} qui ne s'est pas fixé dans la paroi intestinale.

Après cette opération, l'animal est tué par décapitation et l'on recueille l'anse intestinale, séparée de toutes ses connections, dans un tube à essai en vue d'un comptage au compteur à scintillation. Cette expérience, répétée pour chaque dose de facteur intrinsèque chez 20 cobayes, a donné les résultats qui figurent sur le tableau et le graphique suivants :



WES 669 mg/essai	c.p.m Moyenne de 20.	± σm %
0,25	2822	4,45
0,10	1088	3,93
0,05	577	4,56
0,025	286	6,15

Fixation de B_{12} ^{60}Co (en coups par minute) dans le segment intestinal en fonction de la dose de facteur intrinsèque (en milligrammes de WES 669 par essai).

L'examen des résultats montre que le facteur intrinsèque du Porc, en présence de B_{12} + B_{12} ^{60}Co en excès, mais à un taux constant, détermine, dans des conditions expérimentales bien définies, une fixation dans la paroi intestinale de B_{12} ^{60}Co qui présente, en fonction de la dose de facteur intrinsèque, l'allure d'un tracé rectiligne.

On peut ainsi conclure à une combinaison dans des proportions stoïchiométriques entre la vitamine et le facteur intrinsèque.

Tous les auteurs sont actuellement d'accord pour reconnaître au facteur intrinsèque à l'égard de la vitamine B_{12} essentiellement une fonction de transport et de fixation dans la paroi intestinale. On peut ainsi conclure de nos recherches que la méthode décrite dans ce travail permet une évaluation quantitative de l'activité biologique du facteur intrinsèque à l'aide d'un animal de laboratoire, facilement accessible, alors que jusqu'à présent, un tel dosage exigeait un sujet atteint d'anémie de Biermer.

(1) T. H. Wilson et E. W. Strauss, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 926-928.
(2) T. H. Wilson et G. Wiseman, *J. Physiol.*, 123, 1954, p. 116.
(3) *Voir* aussi : H. O. Nieweg, A. Arends, E. Mandema et W. B. Castle, *Proc. Soc. exptl. Biol. and Med.*, 91, 1956, p. 328.
(4) R. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3103.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.*)

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 1er février 1960.)

Note présentée le même jour, de Mme *Jeanne Leschi*, Mise en évidence du processus de compensation des diamètres crâniens de longueur (L), largeur (*l*) et hauteur (H) dans l'espèce humaine :

Page 918, 4e ligne, *au lieu de* pour la largeur, *lire* pour la hauteur.

(*Comptes rendus* du 14 novembre 1960.)

Note présentée le même jour, de MM. *Christian Juste* et *Jacques Delmas*, Étude cinétique du comportement de l'anion phosphorique en présence d'un échantillon de sol particulièrement riche en hydroxyde de fer :

Page 2227, figure IV :

au lieu de	16,5 g de ClNa/litre,	*lire*	16,5 g de ClK/litre;
»	8,25 g de ClNa/litre,	»	8,25 g de ClK/litre;
»	7,5 g de $N Na_3$,	»	7,5 g de $N_3 Na$;
»	15 g de $N Na_3$,	»	15 g de $N_3 Na$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1960.

Travaux botaniques dédiés à la mémoire de Henri Perrier de La Bâthie (1873-1958). *Notulæ systematicæ*, t. XVI, fasc. 1-2. Paris, 1960; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Lamarck et Darwin, par Albert Vandel, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, Paris, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

L'importance de l'évolution créatrice dans la genèse de la pensée moderne, par Albert Vandel, in *Revue de Théologie et de Philosophie*, Lausanne, s. d.; 1 fasc 24 cm.

Mécanismes électroniques en Chimie organique, par Marc Julia. Préface de Marcel Delépine. Nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Traité de Mécanique céleste, par F. Tisserand. Tome I. *Perturbations des planètes d'après la méthode de la variation des constantes arbitraires*, nouveau tirage. Tome II : *Théorie de la figure des corps célestes et de leur mouvement de rotation*, nouveau tirage. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 2 vol. 24 cm.

Les Congrès et Colloques de l'Université de Liège. Volume 18 : *Métabolisme et synthèse des acides désoxyribonucléiques*. Colloque international tenu à l'Université de Liège du 27 au 30 septembre 1959. Liège, Université, 1960; 1 vol. 24 cm.

Notions de Cytlogie et d'Histologie, par Maurice Chèvremont. Réimpression. Liège, Éditions Desser, 1960; 1 vol. 24 cm.

Analyse dimensionnelle, par Julio Palacios. Traduit de l'espagnol par Jean Prévot. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 24.5 cm.

L'essentiel des Mathématiques, par Charles Viatte. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 18 cm.

Théorie de la dimension dans les anneaux de polynomes, par Paul Jaffard, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXLVI. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de l'instabilité en freinage des véhicules automobiles, par Jean Odier, in *Journal des Ingénieurs de l'automobile*, numéro spécial, t. XXXIII, n° 10, octobre 1960; 1 fasc. 27 cm.

Human sex control. A new approach, by Wang Chyan-Tzaw, Chen Hwa-Ye, So Some Jame. Taipei, Taiwan, Chine, Fushan publishing Works, 1960; 1 vol. 18,5 cm.

Prehistory of the matjes river rock shelter, by J. T. Louw. Thèse, in *National Museum Bloemfontein*, Memoir n° 1, 1960; 1 vol. 25 cm.

Sistematicas y nomenclatura de las aves fororracoideas del plioceno argentino, por Bryan Patterson, Jorge L. Kraglievich, in *Publicaciones del museo municipal de ciencias naturales y tradicional de mar del Plata*, vol. 1, n° 1, 1960. Mar del Plata, Argentina, Comision municipal de cultura, 1960; 1 fasc. 23 cm.

La sensation crée la vie, par Charles-Léopold Mayer. Deuxième édition revue et augmentée, Paris, Librairie Marcel Rivière 1960; 1 vol. 22,5 cm. (présenté par M. Robert Courrier).

Publications de l'*Institut de Recherches de la Sidérurgie* (IRSID), série A, nº 187, 1960; *Pyrolyse de la calcite et de la dolomie dans l'azote et le gaz carbonique et recarbonatation des oxydes obtenus*, par Albert Richer, Paris; 1 fasc. 27 cm.

Sur les paléosols du Haouz de Marrakech et leur importance agronomique, par J. Concaret, Ph. Mahler. Extrait du Procès verbal de l'*Académie d'Agriculture de France*, séance du 15 juin 1960; 1 tirage à part, 21 cm.

Extraits de l'*Agronomie Tropicale*, nº 3, mai-juin 1960 : *Sols et groupements végétaux de la zone littorale de Guinée dans leurs rapports avec la riziculture. I. L'île du Kabak*, par H. Jacques-Félix, R. Chezeau. *Sur l'orientation différente des processus d'humification dans les sols bruns des régions tempérées et les sols ferralitiques des régions équatoriales*, par G. Bachelier. Paris; 2 fasc. 27 cm.

Classement des agents de surface. Paris, Comité international de la Détergence, Commission internationale de Terminologie, 1960; 1 fasc. 21,5 cm.

Extraits de la *Revue de Pathologie végétale et d'Entomologie agricole de France.* Tome XXIX, nº 4, 1950 : *Des relations entre les attaques d'*Agrilus biguttatus *Fab. et certains cas de dépérissement des chênes*, par Clément Jacquiot. Tome XXX, nº 4, 1951 : *La maladie de l'encre du chêne rouge* (Quercus Borealis *Michx*), par L. Barriéty, Clément Jacquiot, C. et M. Moreau. Tome XXXIII, nº 2, 1954 : *La graisse du chêne*, par Clément Jacquiot, R. Viney. Tome XXXIII, nº 4, 1954 : *Contribution à l'étude des poches à Kino des eucalyptus*, par Clément Jacquiot, Nicole Hervet. Tome XXXIX, nº 1, 1960 : *Sur la résistance naturelle du bois de quelques conifères exotiques introduits en France aux attaques de champignons*, par Clément Jacquiot, D. Lapetite. Paris; 5 fasc. 24 cm.

Action sur des tissus végétaux de facteurs naturels produits par des organismes parasites d'arbres, par Clément Jacquiot, in *Ann. Biol.*, t. 30, fasc. 7-10, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Importance des recherches de Physiologie en matière forestière, par Clément Jacquiot, in *Revue forestière française*, nº 1, 1955; 1 extrait 24 cm.

Observations sur les relations entre la flore des champignons lignicoles et les traitements forestiers en forêt de Fontainebleau, par Clément Jacquiot, in *Travaux des Naturalistes de la vallée du Loing*, fasc. 12, 1955; fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de l'organogenèse chez les tissus des végétaux ligneux cultivés in vitro, par Clément Jacquiot. 84e Congrès des Sociétés savantes, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de quelques espèces affines de la série des Ignaires. I. Phellinus robutus *Karst.*, P. Hartigii *Allesch. et Schn.*, P. fulvus (*Scop*) *Pat.*, par Clément Jacquiot, in *Bulletin de la Société Mycologique de France*, t. LXXVI, fasc. 1, 1960 1 fasc. 24 cm.

Trans-Antartic expedition 1955-1958. Scientific reports. Nº 2 : *A gravity traverse of Antarctica*, by J. G. D. Pratt. Nº 3 : *Seismic soundings across antarctica*, by J.G.D. Pratt. Nº 4 : *Tides at shackleton, Weddell sea*, by J.G.D. Pratt. London, The trans-antarctic expedition Committee, 1960; 3 fasc. 30,5 cm.

Sur la géométrie différentielle d'une fonction non analytique, par A. Bilimovitch. Extrait du *Glas*, t. CCXLII, nº 19, 1960. Belgrade, 1960; 1 vol. 24 cm (en langue Yougoslave).

Académie des Sciences de l'U.R.S.S. *Vladimir Athanas'evitch Obroutchev. Biographie et Activités* par Edouard Makarovitch Mourzaev, Vladimir Vladimirovitch

OBROUTCHEV, GEORGII EVGEN'EVITCH RIABOUKHIN. Moscou, 1959; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Mesure absolue de l'activité des émetteurs β au compteur 4 π*, par YVES LE GALLIC, rapport C.E.A. nº 1229. *Extraction du plutonium par formation de sels insolubles*, par M. GANIVET, rapport C. E. A. nº 1592. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études de Saclay, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Maurice de Broglie (1875-1960), par RENÉ LUCAS, extrait des *Annales de Physique*, 13e série, t. 5, 1960. Paris, Masson; 1 fasc. 22 cm.

Partition of Cell Particules and Macromolecules, by PER-ÅKE ALBERTSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

El vacuum-extractor de Tage malmström. Communicacion previa, por A. GARCIA GAMBOA. La Habana, publicado en medicina latina, 1960; 1 fasc. 24 cm.

L'Œuvre d'Euler et la Mécanique des fluides au XVIIIe *siècle*, par GEORGES BOULIGAND. in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Effort théorique et limites au pouvoir d'unifier, par GEORGES BOULIGAND, in *Dialectica*, vol. 14, nos 2-3, 1960. La Neuveville, Suisse, Editions du Griffon, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Travaux de l'Association internationale de Géodésie. Tome 20, publié par PIERRE TARDI. *Rapports généraux et Rapports nationaux* établis à l'occasion de la XIe Assemblée générale, Toronto, 3-14 septembre 1957. Fascicule 5 : *Geoïde*. Paris, Au secrétariat de l'Association, 1958; 1 fasc. 27,5 cm.

La Météorologie. Numéro spécial consacré à la *Météorologie antarctique*. L'Année géophysique internationale en *Terre Adélie*. Paris, Société météorologique de France, 1960; 1 vol. 27 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor, nº 68. Expéditions arctiques. Résultats scientifiques nº N.V. *Les observations météorologiques de la station française du Groenland* 70°55′ 03″N-40°38′22″W. *Altitude* 2 993 m. *Conditions atmosphériques en surface du* 21 *juin* 1950 *au* 15 *août* 1951. Fascicule 2 : *Études climatologiques et synoptiques*, par BERNARD BEDEL. Paris, Ministère des Travaux publics et des Transports. 1959; 1 fasc. 31 cm.

Id. nº 208 : *Écologie du manchot Adélie*, par JEAN SAPIN-JALOUSTRE. Préface de PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 24 cm.

Id. nº 212 : *Contribution of the climatology of Greenland*, by ELISABETH RATZKI, Nº 215 : *Physio-pathologie du froid. Bibliographie* recueillie par JEAN RIVOLIER. Paris. Publications de E.P.F., 1960; 2 fasc. 26 cm (multicopié).

Id. nº 214 : *Glucides et froid*, par JEAN RIVOLIER, GÉRARD LE BIDEAU. Extrait de l'*Alimentation et la vie*, t. XLVIII, nos 1, 2, 3. Paris, Publications de l'E.P.F., 1960; 1 fasc. 24 cm.

Travaux scientifiques, par VICTOR AMBARTSUMIAN. Tomes I et II. Erevan, Publications de l'Académie des Sciences d'Arménie, 1960; 2 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Kazakstan. *Science du Kazakstan soviétique de* 1920 à 1960. Alma-Ata, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Sur les distorsions des corps élastiques (*Théorie et applications*), par VITO VOLTERRA et ENRICO VOLTERRA, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXLVII. Paris. Gauthier-Villars, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Centre international de Synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*.

Trois siècles d'hypothèses sur l'origine et la transformation des êtres vivants (1550-1859), par Franck Bourdier. Paris, Presses universitaires de France, 1960; 1 fasc. 24,5 cm.

Extrait de la *Société géologique de France*, 7e série 1959. Tome I : *Quelques aperçus sur la Paléontologie évolutive en France avant Darwin*, par Franck Bourdier, 1 fasc. 27 cm.

Extrait de Pathologie-Biologie, 1960. Volume 8, nos 7-8 : *Diagnostic chimique précoce et rapide de la grossesse*, par B. Ryback et M. Levrier. Paris, Expansion; 1 fasc 27 cm.

République malgache. Ministère des Mines et de l'Énergie. *Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar*, par Maurice Collignon, fasc. VI (*Tithonique*). Tananarive, Service géologique, 1960; 1 vol. 26 cm.

The Role of metal ions in the catalytic action of peptidases. Studies on Carnosinase from Swine Kidney, by Andreas Rosenberg. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1960; 1 fasc. 24 cm.

Biblioteca medicală. *Epilepsia infantilă*, de A. Kreindler, E. Crighel, I. Stoica. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Sveriges geologiska undersökning ser. Ba. N : R 21. *Karta över Berggrunden inom västerbottens fjallområde*, av Helge G. Backlund, Percy Quensel à l'échelle de 1/200 000e. 1 pl. 115 × 70,5 cm.

Carte de la végétation de la France. *Montauban*, par Paul Rey, Cavaillé et Feuga. Feuille publiée en 1959 par Henri Gaussen, no 64, à l'échelle 1/1250 000e, 1 pl. 113 × 74 cm.

FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE ET UNIÈME.